

THÈSES

PRESENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR LE GRADE

D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

PIERRE VÉLON

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. C. I. L.

1^{re} THÈSE : HYDROGÉNATION CATALYTIQUE
SOUS PRESSION RÉDUITE

2^e THÈSE : TENSION SUPERFICIELLE, MESURES, APPLICATIONS

Soutenues le 11 novembre 1929 devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD
R. LOCQUIN
L. MEUNIER

UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRESENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR LE GRADE

D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

PIERRE VELON

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. C. I. L.

1^{re} THÈSE : HYDROGÉNATION CATALYTIQUE
SOUS PRESSION RÉDUITE

2^e THÈSE : TENSION SUPERFICIELLE, MESURES, APPLICATIONS

Soutenues le novembre 1929 devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD
R. LOCQUIN
L. MEUNIER

UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen, M. GRIGNARD, O.  I, K. P. N., Membre de l'Institut.

Assesseur, M. KOEHLER, O.  I,   , Correspondant de l'Institut.

Professeurs honoraires :

MM. VESSIOT, O.  I; GÉRARD, O.  I,  C;
RIGOLLOT,  I; OFFRET,  I,  ; COUTURIER,  I, .

Professeurs titulaires :

MM. GRIGNARD, O.  I, K. P. N., Membre de l'Institut,
Chimie générale.
KOEHLER, O.  I,  , Correspondant de l'Institut, Zoologie.
DULAC,  I, Calcul différentiel et intégral.
MASCART,  I,  , Astronomie physique.
SIRE,  I, Mécanique rationnelle et appliquée.
MEUNIER,  I,  , Chimie industrielle.
BEAUVÉRIE,  I,  , Botanique.
THOVERT,  I,  , Physique.
CARDOT,  , Physiologie générale et comparée
VANEY,  I,  , Zoologie.
LONGCHAMBON,  I,  , Minéralogie théorique et appliquée.
LOCQUIN,  I, Chimie générale.
ROMAN,  I, Géologie.

Professeurs titulaires (sans chaire) :

MM. DOUIN,  I, Botanique.
DEJARDIN,  I, Physique.
LEMARCHANDS,  I, Chimie industrielle,

Maîtres de Conférences :

MM. EYRAUD,  I, Mathématiques,
AUMÉRAS, Chimie physique.
FROMAGEOT, Chimie agricole.



Chargés de Cours complémentaires :

MM. BONNET,  I, Zoologie appliquée et Zootechnie.
MAYET,  I, Anthropologie.
DONCIEUX,  I, P. C. N. supérieur.
PELOSSE,  I, Sériciculture.
SEYEWETZ,  I, Matières colorantes artificielles.
M^{lle} BACHRACH,  I, Physiologie.

Secrétaire :

M^{me} NÉTIEN,  I.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

Décédé le 4 avril 1929

Pieux souvenir à Celui qui fit
tant pour moi.

A MA MÈRE

Faible témoignage de gratitude
et d'affection.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE

M. LE DOYEN GRIGNARD

Membre de l'Institut, Prix Nobel
Professeur de Chimie générale à la Faculté des Sciences de Lyon
Officier de la Légion d'honneur

Hommage de profonde
reconnaissance.

INTRODUCTION

L'hydrogénation catalytique, en milieu gazeux, s'est beaucoup développée industriellement. Elle présente de nombreux et très grands avantages sur les méthodes qui emploient l'hydrogène naissant. Mais, nécessitant la volatilisation des substances réactionnelles, elle est inapplicable aux corps se décomposant par la distillation ou bouillant plus haut que la température d'activité optima du catalyseur.

C'est pourquoi depuis plus de vingt ans deux brevets ¹ revendiquent l'emploi de la pression réduite pour l'hydrogénation de l'acide oléique sur la ponce nickelée. Bouveault ², pour préparer les aldéhydes en déshydrogénant les alcools, opère sous pression réduite pour éviter la décomposition de l'aldéhyde à trop haute température. Zelinsky ³ réduit sous 25 m/m certaines cétones éthyléniques, comme l'isophorone, qui lui donnent

NOTA. — Dans toute la bibliographie, le premier nombre indique l'année, le second le tome, le troisième la page de l'ouvrage signalé.

1. Brevet anglais N° 9.112 (1908) et brevet américain N° 949.954 (1910).

2. BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1908, 3, 50 et 119.

3. ZELINSKY, *Bull. Soc. Chim.*, 1912, 12, 537.

un mélange de cétone saturée et d'alcool. Et c'est quelques années plus tard, en 1915, que M. Grignard ⁴ commença à montrer l'intérêt de cette méthode, dans la déshydratation du benzofulvanol qui conduit au benzofulvène. A la pression ordinaire, il n'obtenait que des résines ; sous 20 m/m, au contraire, il préparait ce carbure coloré avec un bon rendement.

Depuis lors, de nombreux travaux ont été effectués, sous sa direction, dans les laboratoires de Lyon.

Avec M. Escourrou ⁵ il a pu obtenir et isoler les aldimines et démontrer d'une façon certaine le mécanisme de l'hydrogénation des nitriles, très discuté auparavant.

Dans la réduction des méthylhepténols tertiaires, il a évité le phénomène de déshydratation et de coupure cétonique et préparé les méthylheptanols. Il a de même réalisé l'hydrogénation sélective de la double liaison seule, dans le cas du citral et du géraniol ⁶.

Avec M. Mingasson ⁷ il a étudié le mécanisme d'hydrogénation des phénols et démontré, en isolant le cyclohexanonénol, que la fixation d'hydrogène se produisait d'abord sur les deux doubles liaisons non contiguës à la fonction phénol. Il a préparé les aldéhydes par réduction des chlorures d'acides sur le nickel et sur le platine. Il a montré que l'hydrogénation des cétones β -éthyléniques se faisait en 1-4, en isolant l'énol de la benzylacétone.

4. GRIGNARD et COURTOT, *C. R. Acad. des Sciences*, 1915, 160, 503.

5. GRIGNARD et ESCOURROU, *C. R. Acad. des Sciences*, 1925, 180, 1.883.

6. GRIGNARD et ESCOURROU, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 37, 546.

7. MINGASSON, *Thèse*, Faculté des Sciences de Lyon, 1927.

Signalons enfin les travaux de M. Marty⁸ sur l'hydrogénation des éthers-oxydes qui décrit, comme sien, un appareil à réduction dans le vide, en tous points analogue à celui employé depuis quatre ans par M. Grignard et ses élèves. Il a dans toute sa bibliographie omis de citer les nombreux travaux du Laboratoire de Lyon.

Nous avons repris cette méthode, à notre tour, et subdivisé notre travail de la façon suivante :

Chapitre I. — Modification de l'appareil employé par nos prédécesseurs. Préparation des catalyseurs.

Chapitre II. — Réduction de l'aldéhyde cinnamique, sur ponce nickelée, charbon actif seul, charbon actif nickelé.

Chapitre III. — Réduction sur chlorure de nickel de dérivés chlorés et de chlorures d'acides. Régénération du catalyseur.

Chapitre IV. — Réduction des éthers-sels. Nous avons montré comment pouvait s'expliquer par empêchement stérique la difficulté d'hydrogénation des éthers sels et des acides par catalyse, à l'aide de la théorie de la valence.

Chapitre V. — Pression et catalyse d'hydrogénation. Nous avons cherché à expliquer théoriquement, d'après les hypothèses sur la catalyse, dans quel cas et comment l'hydrogénation sous pression réduite permettait d'obtenir les composés intermédiaires.

8. MARTY, Thèse, Faculté des Sciences de Toulouse, 1928.

Il me reste maintenant à remercier mon Maître, M. le Doyen Grignard, pour tout l'intérêt, pour tous les conseils précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer durant les deux années passées dans son laboratoire.

Il inspire à ses élèves une profonde admiration. Lorsqu'au tableau nous suivons son raisonnement conduit avec une logique rigoureuse, nous sommes toujours étonnés de le voir arriver en quelques minutes à ce résultat que nous cherchions depuis plusieurs jours.

Il sait attirer toute notre confiance, et nous n'hésitons jamais à lui parler des difficultés que nous rencontrons, assurés d'avance qu'il saura les vaincre et nous encourager d'un mot.

A MM. les Professeurs Locquin et Job, à M. Meunier, Directeur adjoint de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon ; à M. Dœuvre, chef de travaux, je suis heureux de dire toute ma reconnaissance pour les conseils éclairés qu'ils ont bien voulu me donner, toujours avec la plus grande bienveillance.

Je remercie enfin la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc qui m'a alloué un prêt d'honneur pour effectuer ces recherches.

CHAPITRE PREMIER

I

Appareil

Je ne reviendrai pas sur l'appareil d'hydrogénation sous pression réduite, utilisé dans ce même laboratoire par MM. Grignard et Escourrou, puis MM. Grignard et Mingasson⁹. J'en rappellerai sommairement le principe :

L'hydrogène employé est de l'hydrogène commercial électrolytique. Il contient toujours un peu d'oxygène. L'oxygène est-il nuisible à la catalyse d'hydrogénation ? Les avis sont là-dessus très partagés.

Willstaetter et Waldschmidt¹⁰ prétendent que l'oxygène (libre ou sous forme d'oxyde) est nécessaire dans un bon catalyseur au nickel. Kelber¹¹ a montré, d'autre part, que du nickel, en contact avec de l'oxygène, perdait rapidement son activité à la température de 70-80°.

Nous avons pourtant observé que des rentrées d'air

9. GRIGNARD, *Bull.*, 1928, 43, 473.

10. WILLSTAETTER et WALDSCHMIDT, *Bull.*, 1921, 30, 713.

11. KELBER, *Bull.*, 1924, 36, 605.

accidentelles et de courte durée n'avaient aucune influence sur le catalyseur, lorsque, bien entendu, l'air du laboratoire était exempt de vapeurs toxiques. Donc une faible quantité d'oxygène, même à haute température, est sans danger pour le catalyseur.

J'ai néanmoins désiré me servir d'hydrogène privé d'oxygène et j'ai réalisé la purification suivante :

L'hydrogène traverse un flacon contenant du permanganate puis une toile de cuivre chauffée au rouge qui absorbe l'oxygène. L'eau formée se condense dans un long tube de verre et tombe dans un petit ballon. L'hydrogène traverse un tube de Pitot qui indique le débit du gaz par minute. Puis une série de tubes disposés un jeu d'orgues contenant de la potasse et du chlorure de calcium servant à la dessiccation.

Là commence l'appareil proprement dit, tout en verre soudé, muni de robinets à vide très bien graissés pour éviter toute rentrée d'air.

L'hydrogène arrivait par deux capillaires dont le débit pouvait être encore diminué par des robinets. Le corps à hydrogéner devait être un *liquide à la température ordinaire*. Il s'écoulait, lui aussi, par un capillaire très fin, dans le tube à catalyse où il était volatilisé et mélangé à l'hydrogène. Il traversait le catalyseur et était recueilli dans deux récipients refroidis, disposés en série. L'hydrogène était entraîné dans la pompe à vide.

Cet appareil très ingénieux et très pratique présentait néanmoins un grave inconvénient :

On ne pouvait hydrogéner que des corps liquides à la température ordinaire. Pour l'hydrogénation des solides, il fallait avoir recours à une dissolution dans un

solvant qui eût, dans le vide, à peu près le même point d'ébullition que la substance. Ce solvant ne devait pas être atteint par l'hydrogénation et ne pas modifier les résultats. Ce sont ces difficultés que M. Mingasson¹² eut à vaincre lorsqu'il étudia l'hydrogénation du phénol. Parmi tous les solvants possibles il employa le cyclohexanol dont il dut étudier les propriétés, en face du catalyseur, il dut tracer des courbes de dissociation du cyclohexanol, sous différentes pressions et températures, etc... Enfin tout un travail préliminaire long et fastidieux.

APPAREIL POUR L'HYDROGÉNATION DES SOLIDES.

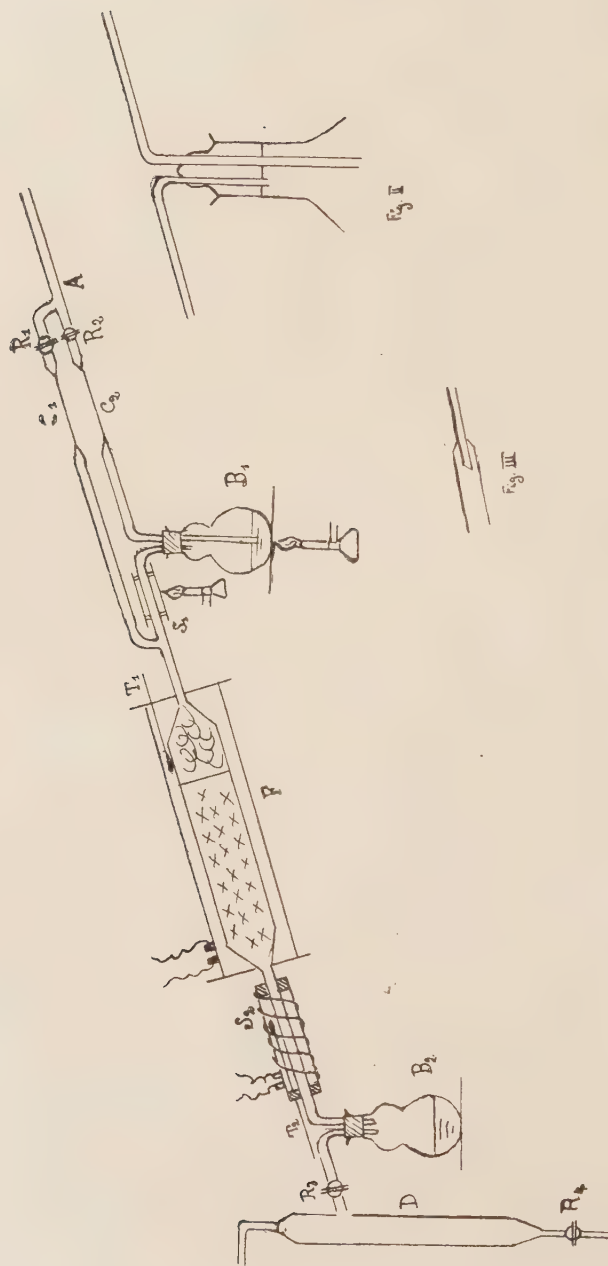
Nous avons cherché à éviter ces inconvénients en employant directement le corps solide.

La première idée était de chauffer la boule et le capillaire d'introduction de la substance jusqu'à la température de fusion de celle-ci. Mais on était aussi obligé de chauffer les deux robinets servant à l'introduction du corps. On faisait fondre la graisse de ceux-ci qui perdaient toute étanchéité.

Nous avons eu recours à un autre procédé et nous avons employé l'appareil ci-contre.

Les ballons B_1 et B_2 de 50 cc. sont bouchés par un bouchon émeri dont le bord est en dépression par rapport à la collerette du ballon (Voir figure II). On peut placer dans l'interstice un bourrelet de graisse qui, dès le chauffage du ballon, fond et forme joint hydraulique bouchant hermétiquement.

12. MINGASSON, *Thèse*, Faculté des Sciences de Lyon, 1927.



Appareil à catalyse pour hydrogénation sous pression réduite des corps solides.

R_1, R_2, R_3, R_4 , robinets. — B_1 , ballon de 50 cc. — B_2 , ballon de 50 cc. — T_1, T_2 , thermomètres.
 S_1, S_2 , surchauffeurs. — F , four électrique. — C_1, C_2 , capillaires 4/10 mm.

Dans B_1 le tube d'arrivée plonge jusqu'au fond, le tube du départ est au ras du bouchon. Dans B_2 les deux tubes sont au ras du bouchon.

Le corps solide à hydrogéner était soumis à une distillation dans B_1 . Pour empêcher que le corps ne se solidifie dans le tube d'écoulement du ballon jusqu'au catalyseur, j'ai employé un surchauffeur S_1 , formé d'un tube d'aluminium entourant le tube de verre, et chauffé directement par un bunsen.

D'autre part il est nécessaire de connaître au moins approximativement le débit du corps à hydrogéner. Pour cela j'ai introduit entre B_1 et le four un tube intérieur taillé en biseau, plus petit que le diamètre du tube extérieur (Figure III), qui me permettait de voir tomber le liquide goutte à goutte exactement comme dans le cas d'une distillation.

Dans la réduction il peut se former des produits solides. Le corps initial peut traverser le catalyseur sans être touché, il est donc nécessaire que le tube de sortie du four soit chauffé suffisamment pour faire fondre les solides. C'est à quoi sert le surchauffeur S_2 .

C'est en somme un four électrique. Il est formé d'un cylindre de verre de 3 cm. de diamètre sur lequel est enroulé un fil de ferronickel, ce cylindre est mobile sur le tube à catalyse, permettant ainsi de chauffer plus ou moins certaines parties. La température est réglée avec un rhéostat de chauffage ordinaire.

Un thermomètre T_2 placé dans le manchon d'air situé entre le cylindre et le tube catalyseur nous indique la température. Le ballon B_2 qui sert de condenseur était refroidi extérieurement soit par de l'eau pure, soit par

de la glace suivant les circonstances. A la suite de celui-ci se trouvait un récipient vertical D qui permettait de recueillir les produits plus légers qui prenaient naissance.

Condenseur au charbon actif.

J'avais enfin la possibilité d'ajouter une colonne de charbon actif à la suite de ce condenseur. J'employais généralement de 20 à 50 gr. de charbon Ed. Urbain disposé dans un tube en U. Celui-ci recueillait les produits très légers bouillant à température trop basse sous la pression utilisée, pour pouvoir se condenser par simple refroidissement.

Le charbon actif est le même que celui employé comme support du catalyseur. A la fin de l'opération, il suffisait de couper le tube en U et de l'entraîner à la vapeur surchauffée à 130° dans l'appareil décrit par M. Simonin¹³. Une simple décantation, un séchage et une distillation nous permettait de recueillir et de caractériser les produits absorbés.

Nous verrons son emploi au fur et à mesure des expériences.

Four.

Le four était un four électrique. Je réglais le chauffage à l'aide d'un rhéostat et d'une résistance fixe que je pouvais placer en série ou en dérivation à l'aide d'un simple commutateur. Un ampèremètre que j'avais gradué préalablement, me permettait de mesurer la tempé-

13. SIMONIN, *Thèse*, Faculté des Sciences de Lyon, 1928.

rature à 10-15° près. Le thermomètre T_1 me donnait la température exacte. Le vide était obtenu soit avec une trompe à eau, soit avec la pompe de Gaiffe. Avec la trompe à eau je ne pouvais pas travailler sous des pressions inférieures à 15 m/m-18 m/m.

Ce sont d'ailleurs des pressions en dessous desquelles l'hydrogénation se fait mal et en tout cas très lentement.

J'ai employé parfois la pompe de Gaiffe qui m'a permis d'effectuer des réductions sous 7-8 m/m, mais qui n'ont, en général, donné aucun résultat intéressant.

J'avais monté deux appareils pour effectuer deux hydrogénations simultanées, ou du moins pour avoir toujours un appareil en fonctionnement, dans le cas d'une avarie à l'autre.

Employant une seule bombe d'hydrogène pour les deux, j'utilisais une grande bouteille de 10 litres qui me servait de tampon. Les deux appareils étaient montés en dérivation sur cette bouteille. Un tube en S formant soupape contenait du mercure, il m'indiquait la pression dans l'appareil avant les capillaires et permettait l'échappement des gaz dans le cas de surpression.

Fonctionnement.

Le fonctionnement est simple, mais le réglage délicat. Je place le corps à réduire dans le ballon B_1 et le chauffe jusqu'à fusion. Je chauffe le four à la température désirée pour la réduction, et les surchauffeurs à une température légèrement supérieure au point de fusion du corps susceptible de se produire, ou au point de fusion du corps initial. Je fais dans l'appareil le vide désiré, que je mesure à l'aide d'un manomètre différentiel.

Le ballon B_2 est refroidi extérieurement. Je chauffe B_1 jusqu'à la température d'ébullition de la substance. J'ouvre doucement R_2 pour qu'un faible courant d'hydrogène traverse B_1 , et règle le vide à l'aide de R_1 et d'une rentrée d'air disposée près de la trompe à eau.

Le four, une fois chaud, n'avait besoin d'aucune surveillance. Seule la pression nécessitait une attention continuelle, à cause des variations dans la pression d'eau. Le manomètre différentiel et la pression de l'hydrogène dans le tampon de 10 litres étaient mes deux repères. Le point exact de chauffage était difficile à obtenir : j'employais un bunsen à flamme éclairante, et une faible différence dans la pression du gaz d'éclairage suffisait à elle seule pour faire disparaître en 1/4 d'heure les 10 gr. de substance, ou pour les entraîner en 5 ou 6 heures. La durée normale d'hydrogénation était de 2 à 5 gr. à l'heure, pour un vide de 20 m/m.

Certaines difficultés se sont produites au cours des hydrogénations, qui rendaient le réglage encore plus délicat. Ainsi dans le cas de l'hydrogénation du nitrobenzène en aniline, la consommation d'hydrogène était grande : 6 H^2 pour une molécule. Lorsque la substance arrivait sur le catalyseur, et que l'hydrogénation s'effectuait, il y avait contraction du volume gazeux, la pression diminuait, et par contre-coup l'ébullition augmentait dans le ballon B_1 , de sorte que le produit distillait plus vite, l'absorption était plus intense, et la pression s'abaissait rapidement, le liquide traversait le catalyseur en quantités trop grandes et l'hydrogénation s'arrêtait.

II

Catalyseurs.

Nous avons employé dans nos études catalytiques le nickel, le platine, et le rhodium.

CATALYSEUR AU NICKEL.

D'après les nombreux travaux actuellement connus, il semble que l'activité d'un nickel soit en relation directe avec la finesse des particules, avec la surface de contact, et enfin avec la température de réduction de l'oxyde. L'oxyde préparé à partir du nitrate est le plus rapidement obtenu : Il suffit de calciner le nitrate jusqu'à disparition complète de vapeurs nitreuses et de le laver à l'eau. Mais on obtient ainsi des nickels dont l'activité est très variable, peut-être même tout à fait nulle, si la calcination est effectuée à trop haute température.

Nous avons ainsi calciné du nitrate de nickel au four Mecker, puis réduit 10 heures à 270° dans un courant d'hydrogène. Non seulement ce nickel n'avait aucune action catalysante, mais il n'absorbait aucune trace d'hydrogène, même chauffé à 100° , et agité très fortement en milieu liquide.

Au contraire, un nickel préparé à partir de l'hydrate et réduit dans les mêmes conditions, absorbait énergiquement l'hydrogène pendant les premières minutes d'agitation.

Nous nous sommes adressés, dans nos opérations, au nickel provenant de l'hydrate et du formiate.

1° Obtention de l'hydrate de nickel.

Nous l'avons préparé à partir du nitrate commercial précipité par la soude en solution concentrée, ce qui permettait une filtration plus rapide.

Cent grammes de nitrate sont dissous dans cinq cents centimètres cubes d'eau et portés à ébullition.

Ils sont additionnés peu à peu de la quantité théorique de soude en solution aqueuse à 50 %. L'hydrate précipite sous forme d'une bouillie verte; j'essore à la trompe après décantation et j'effectue plusieurs lavages avec, chaque fois, 500 cc. d'eau à l'ébullition. Pendant les premiers lavages, la décantation et la filtration se font très facilement, car l'hydrate est en présence de sels minéraux qui l'empêchent de former une solution colloïdale. Mais, plus le catalyseur devient pur, plus les filtrations sont lentes, car il se prend en une masse gélatineuse qui bouche les pores du filtre; il faut parfois une journée entière pour effectuer l'essorage total. Je continue les lavages jusqu'à disparition de toute trace d'acide nitrique décelé à la diphénylamine sulfurique.

L'hydrate conservé sous l'eau distillée est prêt à être employé.

2° *Obtention à partir du formiate.*

Cent grammes de nitrate sont dissous dans deux cents centimètres cubes d'eau et portés à ébullition, j'ajoute peu à peu l'acide formique, en agitant, il y a effervescence et dégagement de vapeurs nitreuses abondantes. J'arrête l'addition d'acide quand tout dégagement a cessé. Je chauffe encore deux heures au bain-marie pour terminer la précipitation et rassembler le formiate qui se réunit dans le fond de la capsule, sous une forme cristalline. Je lave avec 100 cc. d'eau froide, chaque fois, car le formiate est assez soluble dans l'eau bouillante, jusqu'à élimination de toute trace d'acide nitrique. Le précipité, cristallin au début, devient gélatineux et les dernières filtrations sont assez longues, mais néanmoins plus rapides que celles de l'hydrate.

On réunit ensuite toutes les eaux de lavage que l'on évapore à sec pour récupérer le formiate dissous et on recommence les lavages avec un plus faible volume d'eau.

Le formiate présente sur l'hydrate le grand avantage de ne pas nécessiter de réduction ; il suffit de le chauffer 2 heures à 200° pour que la décomposition soit intégrale suivant l'équation :



On effectue cette décomposition dans un courant d'hydrogène. Lorsque le formiate doit être utilisé en milieu liquide, on noie, pour empêcher toute oxydation du nickel, le catalyseur, soit dans l'eau bouillie, soit

dans le solvant dans lequel s'effectuera l'hydrogénation, soit dans le corps à hydrogéner lui-même.

J'utilisais, pour cette opération, un appareil semblable à l'appareil de catalyse.

L'hydrogène purifié arrive par le tube A (Fig. IV), traverse le robinet à trois voies R et pénètre dans le tube à réduction C par l'intermédiaire d'un bouchon de caout-

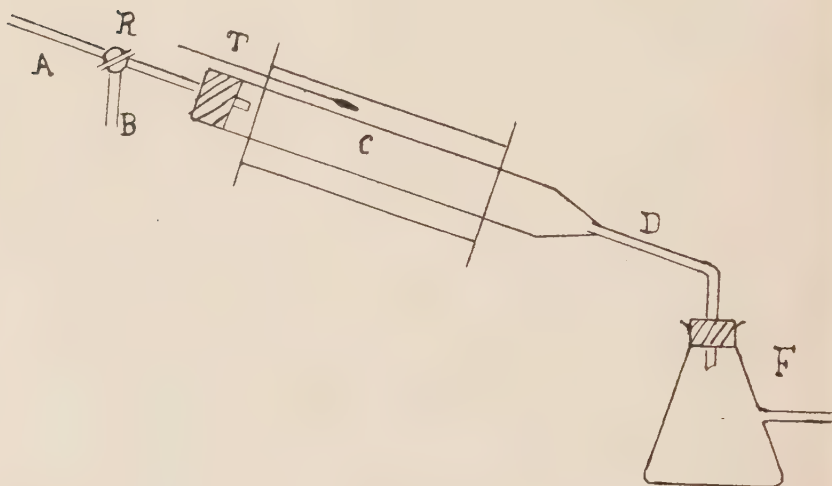


FIG. IV.

chouc, qui permet de démonter plus facilement l'appareil.

Au début du chauffage le formiate placé en C se décompose en eau et gaz carbonique. L'eau se condense dans la fiole à filtrer et le gaz carbonique se dégage. Après réduction je laisse refroidir le nickel dans un courant d'hydrogène, je fais plonger le tube B dans le liquide me servant à noyer le catalyseur et j'aspire par l'extrémité E préalablement retournée de façon qu'elle

se trouve en l'air. On fait ensuite tomber le nickel par entraînement mécanique.

La réduction de l'hydrate, employé pour la réduction en milieu liquide, se fait exactement de la même façon et dans le même appareil, mais exige 10 ou 12 heures de chauffage à 250-270°.

CATALYSEUR AU PLATINE.

Nous avons employé pour certaines hydrogénations le catalyseur au noir de platine, tel que l'employaient Lœw¹⁴, Fokin¹⁵, Willstaetter¹⁶, et enfin Vavon¹⁷.

Je dissous du platine en feuille (5 gr.) dans de l'eau régale. Il y a dégagement de vapeurs nitreuses, puis de chlore ; la dissolution s'effectue en deux heures. Il reste encore quelques grains noirs insolubles, je les sépare par filtration. Ce sont sans doute des métaux de la mine du platine insolubles dans l'eau régale. J'obtiens ainsi PtCl_4 , 2HCl mélangé de PtCl_4 , 2NOCl qu'il faut éliminer. Je concentre au bain-marie la liqueur qui se prend en masse par refroidissement. J'ajoute 100 cc. d' HCl dilué de son volume d'eau, j'obtiens une liqueur claire que je concentre et je la traite à nouveau par HCl dilué. Je concentre jusqu'à sec, en évitant les surchauffes qui produiraient PtCl_2 moins facilement réductible que PtCl_4 . J'obtiens un résidu rouge brun que je dissous dans l'eau distillée.

Je refroidis la solution à 0° par de la glace et j'ajoute

14. LÖEW, *Berichte*, 1890, 23, 289.

15. FOKIN J., *Soc. Phys. Chim. Russe*, 1907, 39, 607.

16. WILLSTAETER, *Berichte*, 1921, 54, 113.

17. VAVON, *Ann. Chim.* (9), 1914, 1, 167.

50 cc. de formol à 35 %. Je fais d'autre part une solution de 20 gr. de soude dans 20 cc. d'eau et je refroidis à 0°. J'ajoute peu à peu la soude en agitant, le platine précipite en gros flocons noirs. Je jette sur filtre et lave à l'eau distillée. En approchant l'oreille on entend des crépitements : le platine « chante », j'humecte le filtre continuellement avec de l'eau. Je fais des lavages toutes les deux heures avec 5 cc. d'eau chaque fois. Je laisse le platine dans l'eau pendant la nuit en bouchant l'allonge de l'entonnoir. Je continue les lavages jusqu'à ce que l'eau traversant le précipité ne soit plus alcaline à la phénolphthaléine et ne donne plus de trouble avec le nitrate d'argent.

Pour le séchage je mets le filtre bien égoutté dans un cristalliseur placé, lui-même, dans un exsiccateur à vide sulfurique. Après 48 heures le noir est sec. Il est nécessaire de rompre le vide très lentement, sinon le noir s'échauffe en absorbant l'oxygène de l'air et peut enflammer le filtre.

Les eaux mères sont fortement colorées en jaune, elles contiennent encore du platine. Pour le récupérer, je fais bouillir une heure avec 40 cc. de formol et 20 gr. de soude. Le platine précipite ; je jette sur filtre, lave et sèche comme précédemment.

J'ai employé aussi, dans certaines hydrogénations, le catalyseur à l'oxyde de platine monté sur ponce, préparé d'après la méthode de Voorhees et Adams¹⁸.

18. VORHEES et ADAMS, *Amer. Chem. Soc.*, 1922, 44, 1.397.

CATALYSEUR AU RHODIUM.

Partant du rhodium métallique, obtenu grâce à l'obligeance de M. le Professeur Duparc, à qui nous sommes heureux d'adresser ici tous nos remerciements, il a fallu d'abord dissoudre ce métal, pour le transformer en chlorure.

Il est inattaquable par l'eau régale, puisque malgré trois jours d'ébullition, de faibles traces seulement étaient dissoutes.

M. Simonin, qui a effectué cette opération au laboratoire de Lyon, a procédé de la manière suivante :

Il mélange le rhodium avec 10 fois son poids de chlorure de sodium, suivant les indications de Duparc¹⁹, et le place dans une petite nacelle. Celle-ci, introduite dans un tube de verre alumineux, est chauffée à 700° dans un courant de chlore pendant trois heures. La masse fond, se boursouffle et devient violette, en donnant un chlorure double de sodium et de rhodium.

Après refroidissement on dissout dans l'eau. Une partie seulement du rhodium a été attaquée et transformée en chlorure soluble. Le résidu est traité comme ci-dessus jusqu'à ce que son poids reste constant.

La solution chlorure de sodium, chlorure de rhodium est utilisable pour la préparation de l'amiante rhodiée suivant la méthode de Duparc (*loc. cit.*).

On ajoute à la solution de chlorure, du carbonate de soude pour l'alcaliniser, et une solution de formiate de soude en excès. Connaissant le pourcentage de la solu-

19. DUPARC, WENGER et URFER, *Helv. Chim. Acta*, 1925, 8, 610.

tion de chlorure, on ajoute un poids déterminé d'amiante pour obtenir un catalyseur à 6 %. On chauffe au bain-marie pendant 12 heures en agitant de temps en temps ; la solution rose se décolore, et tout le métal est précipité sur l'amiante. On lave le catalyseur ainsi obtenu par décantation, d'abord à l'acide chlorhydrique dilué pour enlever les sels de sodium, puis à l'eau bouillante jusqu'à cessation de la réaction du chlore ; on essore, sèche et conserve le catalyseur dans un poudrier bouché à l'émeri.

SUPPORTS DE CATALYSEURS.

Dans la réduction en milieu gazeux il était impossible d'utiliser le catalyseur tel quel, car le courant de gaz l'aurait entraîné dans les condenseurs ; il était nécessaire de fixer le nickel ou le platine sur un support.

Nous avons employé d'abord le support classique utilisé par nos prédécesseurs, la ponce finement granulée, puis le charbon actif et l'amiante.

Nous avons voulu essayer aussi la laine de verre, support intéressant car il ne présentait aucune porosité. Mais le nickel monté de la façon ordinaire n'adhérait pas et par simple chauffage à l'étuve à 120° la laine de verre se désagrégeait et tombait en poussière. Donc, impossibilité matérielle d'employer la laine de verre comme support de catalyseur.

Pierre ponce.

La pierre ponce était d'abord concassée au mortier en morceaux de la grosseur d'une noisette, puis moulue

dans un moulin à café ; le résidu était tamisé plusieurs fois entre deux tamis, pour ne conserver que les grains d'un diamètre de un millimètre environ. Ceux-ci étaient laissés 24 heures en contact avec de l'acide sulfurique concentré qui détruisait la plupart des matières organiques et les sels minéraux. Puis lavés abondamment dans un courant continu d'eau ordinaire pendant 4 heures. Enfin lavés sur filtre à l'eau distillée. La ponce qui contenait encore des matières organiques était finalement calcinée au four Mecker 4 heures au rouge vif. Il fallait bien prendre garde de ne pas la chauffer à trop haute température, car il y avait début de fusion et les grains se collaient les uns aux autres formant une masse compacte vitrifiée. Après calcination, la ponce prend une coloration rouille caractéristique, due à l'oxydation des sels de fer qu'elle contient.

Charbon actif.

Le charbon actif employé comme support était le charbon actif Urbain, d'activité la plus grande. Ses caractéristiques étaient les suivantes :

Densité = 0,333

Activité en poids : 42,2

Activité en volume : 14,05.

L'activité en poids étant le poids de benzène absorbé par 100 gr. de charbon. L'activité en volume, le poids de benzène absorbé par 100 cc. de charbon ²⁰.

20. Pour des renseignements plus détaillés voir la thèse de M. Simonin (Faculté des Sciences de Lyon, 1928) sur le débenzole du gaz d'éclairage et les charbons de préfiltre.

Ce charbon contient comme impuretés de l'anhydride phosphorique et du fer (1 à 3 %).

Pour éliminer le fer il suffit d'un lavage de 24 heures à l'acide chlorhydrique en agitant fréquemment. Je lave ensuite dans un courant d'eau ordinaire, puis d'eau distillée. J'élimine alors la plus grande partie du phosphore en calcinant, 8 à 10 heures, le charbon au four Mecker. Il ne faut pas prolonger cette calcination car le charbon perd son activité.

Amiante.

Enfin j'ai employé aussi l'amiante, qui se purifie très facilement et très rapidement. J'ai employé de la très belle amiante en fibres de 1 à 4 cm. de longueur ; je l'ai chauffée 48 heures au bain-marie en présence d'eau régale, pour oxyder toutes les matières organiques. Je la lave à l'eau ordinaire, sur filtre pour éviter la désagrégation des fibres, puis à l'eau distillée. Je la sèche enfin à l'étuve à 120°. J'obtiens ainsi de belles fibres feutrées, d'un blanc de neige qui fixent énergiquement le catalyseur.

Montage du nickel sur le support.

Je pèse dans une capsule le poids voulu d'hydrate dont je connais le degré d'humidité, j'ajoute de l'eau distillée pour en faire une bouillie pâteuse, que je rends bien homogène par un long brassage. Je place le support dans la capsule et le mélange bien avec le catalyseur pour répartir le nickel régulièrement. Je sèche à 130° à l'étuve en agitant de temps en temps. Le

catalyseur ainsi prêt à être utilisé est soigneusement conservé dans un flacon bouché à l'émeri et parafiné extérieurement.

RÉDUCTION DE L'OXYDE DE NICKEL.

La réduction est effectuée dans le tube même qui sert à la catalyse, pour éviter toute altération ultérieure du métal.

Pour cela je fais passer le courant d'hydrogène et je chauffe le catalyseur à la température de réduction. Une certaine quantité d'eau est recueillie dans le condenseur, mais une grande partie est entraînée avec les gaz sans se condenser.

La température de réduction la meilleure est, d'après Brunel ²¹, 270-280°. Nous avons préféré opérer à 250-260°, car nous obtenons un nickel plus actif. Il est d'ailleurs à remarquer qu'un nickel sur charbon dont la température de réduction a accidentellement dépassé 320°, pendant une heure seulement, en cours de réduction, voit son activité diminuée à tel point qu'il n'hydrogène plus que la double liaison d'un aldéhyde éthylénique sans toucher au groupement fonctionnel.

RÉGÉNÉRATION DES CATALYSEURS.

Le nickel sur ponce ou sur amiante peut être régénéré en le nettoyant d'abord à l'éther ou à l'alcool pour enlever tous les goudrons, puis traitant à l'acide nitrique, et purifiant le nitrate par cristallisation.

21. BRUNEL, *Ann. Chim. Phys.*, 1905, 8, 205.

La ponce ou l'amiante sont soumises à tous les traitements de purification exposés plus haut.

Dans le cas du charbon, j'ai essayé de régénérer le nickel sans le démonter préalablement. Nous savons ²², en effet, qu'un entraînement à la vapeur surchauffée peut enlever beaucoup de produits lourds :

J'ai soumis le charbon à un entraînement à la vapeur à 160°-170°, mais nous avons eu entraînement mécanique du nickel par le courant de vapeur. Après une nouvelle réduction, le catalyseur au lieu d'être réactivé est au contraire désactivé. Pensant qu'il avait perdu toute son activité par la perte de nickel, je l'ai rechargé de nouveau et recommencé un essai qui ne m'a pas donné de meilleurs résultats. Il paraît donc impossible de réactiver un nickel monté sur charbon par simple entraînement.

Le platine est lavé à l'éther après chaque opération et exposé à l'air pendant quelques heures, pour l'oxyder de nouveau. On peut activer cette oxydation en agitant le platine avec de l'essence de thérébentine.

A la suite d'un grand nombre d'opérations il perd toutes ses propriétés actives. On est obligé de le redissoudre dans l'eau régale et de le réduire de nouveau par le formol et la soude.

22. SIMONIN, *loc. cit.*

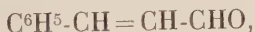
CHAPITRE II

RÉDUCTION DE L'ALDEHYDE CINNAMIQUE

I

Généralités.

La réduction de l'aldéhyde cinnamique,



a été tentée un grand nombre de fois par tous les auteurs qu'intéressait la réduction, de quelque manière que ce soit.

Je me contenterai de citer les principaux de ces travaux :

En 1899, déjà Thiele²³ obtenait par le couple Zn-Cu un mélange d'hydrocinnamoïne, de 1-phényl 2- α -naphtyléthylène et de terphényl.

En 1906, Chablay²⁴ réduit l'aldéhyde par le sodam-

23. THIELE, *Berichte*, 1899, 32, 1.296.

24. CHABLAY, *C. R. Acad. Sciences*, 1906, 143, 829.

monium à -80° , il obtient l'alcool hydrocinnamique.

Puis les travaux sur les catalyseurs se développant de plus en plus, on cherche tous les catalyseurs possibles et toutes les méthodes pour obtenir une réduction, ou complète, ou sélective.

Nous pouvons diviser les essais de réduction catalytique en deux séries :

1° Les méthodes hydrogénant d'abord la double liaison qui conduisent à l'aldéhyde hydrocinnamique puis à l'alcool correspondant.

2° Les hydrogénations qui réduisent d'abord le CHO en donnant l'alcool cinnamique, lequel, par une réduction plus poussée, donnera aussi l'alcool hydrocinnamique (ou phénylpropylique).

En 1912, Vavon²⁵ réussit, par le noir de platine, à la température ordinaire, à obtenir par fixation de $2H^2$ 85 % d'alcool phénylpropylique, sans pouvoir isoler uniquement l'aldéhyde saturé. En 1915, Skita²⁶, par le chlorure de palladium, en solution alcoolique, obtient suivant la durée d'hydrogénation : en une heure, l'aldéhyde hydrocinnamique mélangé d'un peu d'alcool cinnamique ; en 6 heures, sous 1 atmosphère de pression et en opérant dans l'acide acétique, l'alcool phénylpropylique à côté d'un peu de propylbenzène.

Enfin, en 5 heures, sous 3 atmosphères, l'alcool hexahydrophénylpropylique ; donc il hydrogène finalement le noyau sans pousser la réduction jusqu'au carbure. Cet alcool a d'ailleurs été obtenu plus tard par Waser²⁷ en

25. VAVON, *Thèse*, Faculté des Sciences de Toulouse, 1912.

26. SKITA, *Berichte*, 1915, 48, 1.685.

27. WASER, *Helv. Chim. Acta*, 1925, 8, 117.

réduisant l'aldéhyde cinnamique par la mousse de platine à la température ordinaire.

Munenari et Tanaka²⁸, en 1924, réduisent l'aldéhyde cinnamique en aldéhyde hydrocinnamique en employant le nickel monté sur Kieselguhr. Ils opèrent à la température ordinaire et arrêtent l'hydrogénation quand une molécule d'hydrogène est absorbée. Si l'hydrogénation est poussée plus loin, par l'absorption de $2H^2$, ils obtiennent l'alcool saturé correspondant.

Straus et Grindel²⁹ ont repris cette hydrogénation, mais ont obtenu des résultats différents de Skita.

En opérant dans les mêmes conditions, arrêt après absorption de $2 H^2$, ils ne préparent que 8 % d'aldéhyde saturé, obtiennent 60 % de propylbenzène, et des traces d'alcool hydrocinnamique ; s'ils ajoutent 1 % de gomme arabique, ils obtiennent 19 % d'aldéhyde saturé et 60 % d'alcool phénylpropylique.

Parmi les auteurs qui ont obtenu l'alcool cinnamique nous citerons :

Hess et Wustrov³⁰ qui obtiennent l'alcool non saturé par action des isobutylmagnésiens.

Marshall³¹, par action de l'iodure de méthylmagnésium, obtient la styrylméthylcétone et l'alcool cinnamique.

Pauly, Schmidt et Boehme³² vérifient que par le fer et l'acide acétique l'alcool cinnamique se forme plus rapidement que l'alcool phénylpropylique.

28. MUNENARI et TANAKA, *Chem. Zeitung*, 1924, 48, 25.

29. STRAUS et GRINDEL, *Liebigs Ann.*, 1924, 439, 307.

30. HESS et WUSTROV, *Liebigs Ann.*, 1924, 437, 256.

31. MARSHALL, *Chem. Soc.*, 1925, 127, 2.184.

32. PAULY, SCHMIDT et BOEHME, *Berichte*, 1924, 57, 1.327.

Tuley et Adams ³³, dans leur longue étude sur les promoteurs, ont trouvé que, dans la réduction par PtO_2 , en milieu liquide, la réaction de fixation de 2H sur le CHO devient quantitative, si l'on ajoute au catalyseur 0,01 à 0,02 millimol de chlorure ferreux.

Si l'on pousse la réduction jusqu'à fixation de 2H^2 on obtient intégralement l'alcool phénylpropylique.

Signalons encore que Brochet ³⁴, par le nickel, en milieu liquide, a lui aussi hydrogéné l'aldéhyde cinnamique, mais aucun compte rendu de ses travaux n'a été publié. Il nous dit seulement que l'aldéhyde cinnamique a donné lieu « à des hydrogénations différentes en se plaçant dans les conditions voulues ».

Enfin il existe diverses méthodes d'obtention de l'alcool cinnamique soit par l'éthylate d'aluminium ³⁵ ou l'amylate d'aluminium ³⁶, soit par le magnésium activé ³⁷.

Il semblait donc tout naturel d'étudier sur ce corps, possédant une double liaison et un groupement CHO , pouvant s'hydrogéner de plusieurs façons différentes, l'influence du vide dans l'hydrogénation en milieu gazeux.

D'autre part, un travail de Mailhe ³⁸ nous montrait qu'à 380° sur le nickel l'aldéhyde cinnamique se décompose avec dégagement de CO_2 de CO et d' H , qu'il se produit d'autre part du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène et surtout du styrène.

33. TULEY et ADAMS, *Amer. Chem. Soc.*, 1925, 47. 3.061.

34. BROCHET, *Bull. Soc. Chim.*, 1913, 13, 197.

35. MEERWEIN et SCHMIDT, *Liebigs Ann.*, 1925, 444, 235.

36. D. R. P., 432.850 (1924), *Chem. Zentr.*, 1926, II, 1.694.

37. D. R. P., 384.351 (1921), *Chem. Zentr.*, 1924, I, 2.398.

38. MAILHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 923.

L'influence du vide, nous permettant d'abaisser la température, devait permettre en même temps de réduire, ou même d'empêcher totalement cette décomposition. C'est bien ce que l'expérience nous a montré.

Nous avons employé d'abord le catalyseur classique, utilisé déjà auparavant par MM. Grignard et Escourrou, puis MM. Grignard et Mingasson, c'est-à-dire le nickel monté sur ponce, puis le charbon actif seul, le nickel monté sur charbon actif, enfin le noir de platine. Nous avons pu ainsi montrer l'influence très importante du support dans la réduction catalytique.

Cette influence a déjà été signalée par Brochet³⁹. Dans une courte communication cet auteur nous dit que l'hydrogénation par le nickel en milieu liquide a permis « d'étudier l'action des supports supposés inactifs ». Mais il ne nous donne aucun détail sur ses résultats, ni dans cette communication, ni dans aucune autre, postérieure.

II

Partie expérimentale.

Il ressort donc de notre exposé que, jusqu'à présent, les résultats sont assez différents, quelquefois même contradictoires et qu'en aucun cas on n'a pu, en milieu gazeux, réduire l'aldéhyde cinnamique. Nous avons donc repris ces travaux.

39. BROCHET, *Bull. Soc. Chim.*, 1913, 13, 197.

1° HYDROGÉNATION SUR PONCE NICKELÉE.

Il était intéressant de savoir si, par hydrogénation sélective dans le vide, nous obtiendrions comme premier terme d'hydrogénation la saturation de la double liaison ou la réduction du CHO. D'après les travaux de M. Mingasson⁴⁰ sur la réduction de la benzalacétone, il semblait naturel d'obtenir comme premier terme l'aldéhyde saturée : M. Mingasson a en effet hydrogéné la benzalacétone sur la ponce nickelée et a obtenu à 150° sous une pression de 18 m/m la benzylacétone, avec un rendement de 100 %.

Notre aldéhyde cinnamique bouillait aux températures suivantes :

128°-130°	sous 20 m/m
172°	sous 100 m/m
210°	sous 200 m/m
248°	sous 750 m/m

Il avait comme indice : $n_D^{16} = 1,623$.

Nous avons fait une première hydrogénation à 150° sous 20 m/m, 10 gr. d'aldéhyde nous ont donné 7 gr. d'un liquide jaune à odeur pénétrante différente de celle de l'aldéhyde initial. Nous l'avons soumis à une distillation fractionnée qui nous a donné les résultats suivants :

40. MINGASSON, loc. cit.

Pression 20 m/m.

Températures	Poids de produit	Observations
30°-45°	0 gr. 5	
106°-110°	4 gr. 5	Colore le réactif
110°-125°	2 gr.	de Schiff.

La portion 106°-110° rectifiée passe entre 106° et 108°
 $n_D^{15} = 1,5384$ (30°50, au réfractomètre de Pullfrich).
 Semi carbazone F = 127°.

Nous avons donc obtenu l'aldéhyde hydrocinnamique comme nous l'avions prévu, mais nous n'avons pas encore un rendement excellent :

65 % calculé en fonction du produit recueilli ;

45 % du produit initial soumis à l'hydrogénation.

Au début il passe à température assez basse un liquide d'odeur forte, que nous supposons être de l'hydrocarbure. Etant en trop faible quantité, nous n'avons pu le caractériser dans cette expérience, mais nous avons reconnu dans une expérience ultérieure que c'était du styrolène (voir plus loin).

La portion 110°-125° a pour indice $n_D^{15} = 1,5993$ plus fort que l'indice de l'aldéhyde saturé et des alcools saturés et non saturés correspondant. Il est constitué par un mélange d'aldéhydes saturé et non saturé et d'alcool saturé.

Il était indiqué, pour obtenir un rendement plus fort, d'élever la température en conservant la même pression, puis d'augmenter la pression.

A 250° sous 20 m/m, nous voyons passer dans le condenseur beaucoup de vapeurs blanches, non condensables; 10 gr. nous donnent simplement 3 gr. de produit.

Un second essai dans les mêmes conditions, mais dans lequel nous refroidissons le second récipient à -18° avec un mélange de glace et de sel, nous permet de recueillir 2 gr. de liquide dans celui-ci, et 4 gr. dans le premier.

A la distillation, la plus grande partie du liquide passe entre 30° et 45° sous 15 m/m.

Quelques gouttes entre 105° et 110° , et la dernière portion ne passe pas à point fixe, mais la température monte jusqu'à 125° .

La première portion rectifiée à la pression ordinaire passe entre 141° et 144° , $n_D^{45} = 1,5419$. Traité par une goutte d'acide sulfurique, le liquide se prend en masse ; il présente donc les propriétés du styrolène. Cette expérience confirme les travaux de Mailhe (*loc. cit.*), quant à la décomposition de l'aldéhyde cinnamique sur le nickel. Cette décomposition a donc lieu encore sous pression réduite et à 150° , mais beaucoup moins complètement qu'à la pression ordinaire et 380° , où la décomposition était complète.

Il est, en outre, curieux d'observer que le styrolène ne s'hydrogène pas dans ces conditions, bien qu'il possède une double liaison facilement hydrogénable.

J'élève encore la température jusqu'à 300° et je continue l'hydrogénation.

A 300° sous 20 m/m, 20 gr. me donnent 14 gr. d'un produit qui distille entre 125° et 127° sous 15 m/m. Il possède un indice $n_D^{45} = 1,620$ et l'odeur du produit initial.

Il n'y a donc pas eu d'hydrogénation, le catalyseur est empoisonné. Croyant cet empoisonnement dû à une

rentrée d'air contenant des produits toxiques, je recommence deux fois cette expérience et deux fois je trouve les mêmes résultats : A 300° l'aldéhyde, en se décomposant, doit déposer sur le nickel des goudrons qui non seulement arrêtent sa faculté d'hydrogénation, mais aussi son action de décomposition en styrolène et CO.

Puisque l'élévation de la température favorisait la décomposition de l'aldéhyde sans augmenter la quantité de produit hydrogéné, nous avons essayé d'abaisser la température.

A 140° sous 20 m/m j'obtiens 6 gr. 5 de produit, dont 4 gr. passent à 105° - 108° sous 20 m/m. Rendement : 61 % du produit obtenu, 40 % du produit initial.

Pour abaisser encore la température, il fallait maintenant diminuer la pression.

Nous avons alors employé le vide donné par la pompe de Gaiffe, qui nous permettait d'obtenir 3 m/m. Mais le passage de l'hydrogène dans l'appareil, même à une vitesse très réduite, faisait remonter la pression à 7-8 m/m.

A cause de la lenteur du courant d'hydrogène, nous avons fait cette hydrogénation à une vitesse très faible (2 gr. à l'heure seulement). Le produit obtenu possède l'odeur de styrolène. A la distillation quelques gouttes passent à 30 - 45° et le reste à 125 - 130° . Son indice n'est pas visible au réfractomètre de Pullfrich, donc il est supérieur à 1.610. L'aldéhyde n'a pas été hydrogénée.

En conservant la même pression, nous effectuons alors une hydrogénation à 250° Nous réduisons encore la vitesse d'écoulement du liquide, qui n'est plus que

de 1 gr. à l'heure. A la distillation on obtient encore quelques gouttes au-dessous de 100° , le reste passant vers 130° n $\frac{45}{D} = 1,610$.

Quelle que soit la température, l'hydrogénation ne peut pas se réaliser sous 8 m/m.

Il nous restait donc à examiner le pourcentage de produit hydrogéné sous des pressions plus élevées. Sous 50 m/m à 170° , on n'obtient que 25 % d'aldéhyde saturée.

Sous 100 m/m à 200° , 20 % d'aldéhyde hydrocinnamique, la plus grande partie étant décomposée en styrolène.

Nous pouvons tracer, avec les résultats précédents, une courbe d'obtention de l'aldéhyde hydrocinnamique en fonction des pressions, la température sera la température la plus basse à laquelle on puisse opérer à la pression considérée.

Nous tracerons sur le même schéma la courbe d'obtention du styrolène.

Cette courbe à elle seule suffit à résumer les résultats obtenus :

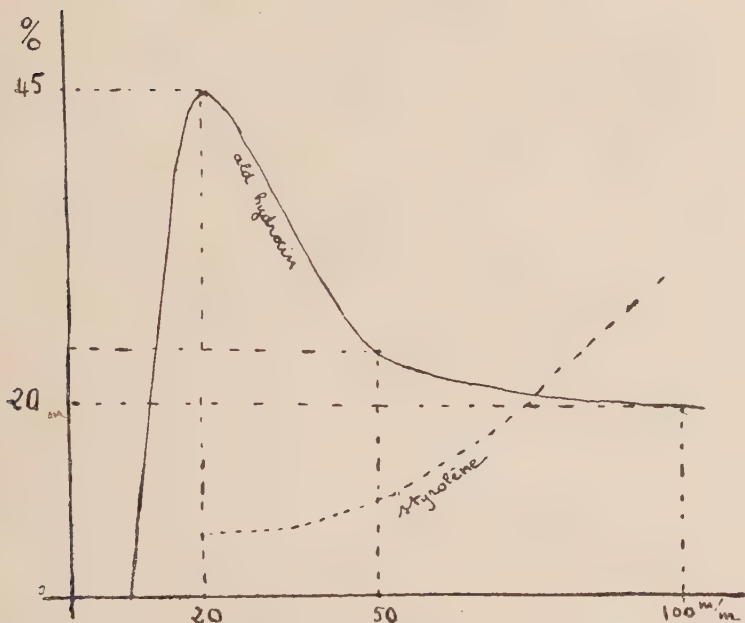
Au-dessous de 20 m/m hydrogénation faible, nulle sous 7-8 m/m. Sous 20 m/m à 150° maximum de rendement (45 %). Si nous augmentons la pression, nous sommes obligés d'augmenter la température, et deux phénomènes viennent diminuer notre rendement :

D'une part la production de styrolène, d'autre part l'hydrogénation plus complète de l'aldéhyde qui conduit à l'alcool.

2° HYDROGÉNATION SUR CHARBON ACTIF.

Depuis les récentes découvertes sur le charbon actif plusieurs auteurs ont eu l'idée de l'employer soit comme support de catalyseur, soit même comme catalyseur.

Les premiers essais de réduction de produits conte-



nant de l'oxygène ont été effectués en 1890 par Smith⁴¹ qui réduisit du phénol et des crésols en hydrocarbures par passage dans un tube au rouge rempli de charbon. Lewes⁴² suppose que le benzol du gaz d'éclairage provient de la réduction du phénol par le charbon.

41. SMITH, *Journ. Soc. Ch. Ind.*, 1890, 9, 447.

42. LEWES, *Journ. für Gasbeleuchte*, 1892, 35, 8.

Fischer⁴³ réduit les vapeurs de phénol sur du coke et du charbon de bois à 650°. Il obtient 25 % d'hydrocarbures et un dépôt de charbon. Senderens⁴⁴ emploie le noir animal comme catalyseur de déshydratation. Lemoine⁴⁵ emploie la braise de boulanger à 350° pour réduire l'éthanal en éthanol.

Le charbon actif est employé, dès 1921⁴⁶, comme support pour l'hydrogénation des huiles. Stadnikoff⁴⁷ réduit le crésol en toluène à 430° par un courant d'hydrogène mêlé de gaz carbonique sur un catalyseur au fer déposé sur charbon actif. Zelinsky⁴⁸ essaie des déshydrogénations à 300° sur du charbon platiné. Il transforme ainsi le diphénylméthane en fluorène et le dibenzyle en phénanthrène. Plus tard⁴⁹, sur le même catalyseur, il réduit la diphénylcétone en fluorène, par déshydrogénation et réduction ; le triphénylcarbinol en triphénylméthane. Il constate qu'en général le charbon sans platine réduit sans déshydrogène, tandis que le charbon platiné réduit et déshydrogène.

Nous avons voulu essayer, à notre tour, d'employer le charbon actif comme catalyseur. Le charbon Urbain contient toujours du phosphore. Nous l'avons purifié par calcination, pour le débarrasser de tous les produits organiques.

Je l'ai calciné huit heures au four Mécker et l'ai em-

43. FISCHER, SCHRADER et MEYER, *Abh. Kohle*, 5, 440.

44. SENDERENS, *C. R. Acad. des Sciences*, 1907, 144, 382.

45. LEMOINE, *C. R. Acad. des Sciences*, 1907, 144, 357.

46. Brevet hollandais 12.851 (1921), *Chem. Zentr.*, 1926, I, 1.068.

47. STADNIKOFF, GAWRILOFF et WINOGRADOFF, *Berichte*, 1925, 58, 2.428.

48. ZELINSKY, TITZ et GAWERDOWSKAJA, *Berichte*, 1926, 59, 2.590.

49. ZELINSKY et GAWERDOWSKAJA, *Berichte*, 1928, 61, 1.048.

ployé sans aucun lavage; en le plaçant tel quel dans un tube à catalyse.

La première opération a été effectuée dans les conditions trouvées précédemment pour le meilleur rendement, c'est-à-dire à 150° sous 20 m/m. Huit grammes d'aldéhyde cinnamique donnent 4 grammes de liquide jaune qui, à la distillation, passe à 136°, sous 20 m/m; l'indice est invisible au Pullfrich. C'est de l'aldéhyde cinnamique non hydrogéné.

A 210°, sous 20 m/m, les résultats ne sont pas meilleurs.

A 250°, sous 200 m/m, 10 gr. donnent 7 gr. possédant l'odeur de styrolène. Je distille. Quelques gouttes passent à partir de 30°, sous 20 m/m, le reste à 132-133° sous 20 m/m et au-dessus, jusqu'à 145°, un liquide qui se solidifie en jaune, mais en trop faible quantité pour pouvoir le caractériser.

A 300°, sous 200 m/m, 10 gr. donnent 8 gr. qui, distillés, passent un peu au-dessous de 130°, sous 20 m/m. La majeure partie entre 132 et 144°.

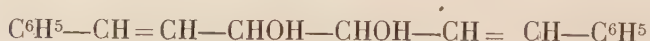
Je trouve dans le tube à catalyse de petits cristaux comme ceux obtenus dans l'hydrogénation précédente; une partie est souillée par l'aldéhyde cinnamique et a pris une coloration jaune, que l'on ne peut nettoyer à l'éther, car tout est soluble et se dépose par évaporation.

La partie supérieure est formée de petites tablettes blanches dont la température de fusion est 208°. Ils sont solubles dans l'éther, moins solubles dans le benzène. Ces cristaux semblent s'identifier avec le terphényl.

Notre attention a été attirée sur ce corps par les travaux de Kuhn et Winterstein⁵⁰. Ces auteurs ont réduit

50. KUHN et WINTERSTEIN, *Berichte*, 1927, 60, 432.

l'aldéhyde cinnamique par l'acide acétique et la poudre de zinc. Ils ont obtenu d'une part l'hydrocinnamoïne de formule



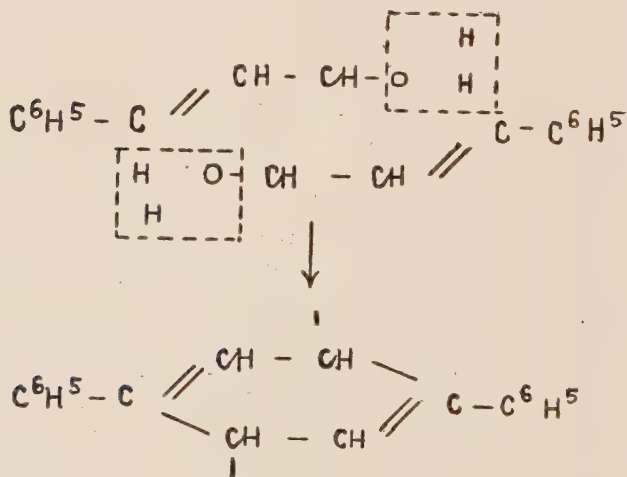
par hydrogénation de deux molécules d'aldéhyde, sans toucher à la double liaison.

D'autre part ils ont trouvé des cristaux blancs dont la température de fusion est 209°-210°, le terphényl de formule



dont on peut expliquer la formation de la façon suivante :

Deux molécules d'aldéhyde cinnamique sont réduites par une molécule d'hydrogène d'après le schéma :



De sorte que deux valences se trouvent libres sur deux CH. Celles-ci forment avec une quelconque des doubles liaisons existantes un système conjugué qui se

transposera immédiatement en deux doubles liaisons complétant le noyau benzénique.

Ce corps n'était d'ailleurs pas nouveau puisqu'il avait déjà été obtenu par Gerngross⁵¹ en 1924, mais d'une façon tout à fait différente. Cet auteur pensait préparer le diphenyl à partir des sels de diazonium, en présence de formol, et par réaction de trois molécules il a obtenu le terphenyl.

Dans ces conditions, le charbon actif a donc agi comme catalyseur d'hydrogénation faible puisque, sur deux molécules d'aldéhyde, il ne fixe qu'une molécule d'hydrogène, en effectuant une condensation avec élimination d'eau.

J'ai effectué alors un autre essai, à la même température, mais en opérant à la pression atmosphérique.

Les résultats ont été semblables aux précédents. J'ai obtenu de l'aldéhyde non hydrogénée et quelques cristaux de terphenyl, environ 0 gr. 5.

Le charbon actif retiré du tube à catalyse présente un aspect tout autre qu'un charbon neuf.

Les grains de charbon neuf ont une teinte bleu-noir profond, alors que le charbon usagé a pris une teinte mate, un aspect terne, dû probablement aux goudrons qui se forment dans la décomposition de l'aldéhyde à 300° et qui empoisonnaient le nickel dans les hydrogénations où le nickel était monté sur ponce.

Voulant voir et retirer les produits inclus dans le charbon, j'ai extrait à l'alcool au soxhlet, mais je n'ai obtenu qu'un résidu de goudrons noirâtres, dont on ne peut absolument rien séparer.

51. GERNGROSS et DUNKEL, *Berichte*, 1924, 57, 739.

J'ai recommencé une série d'essais avec un autre charbon actif, toujours pris dans le même lot, mais lavé douze heures à HCl pour éliminer le fer, puis lavé à l'eau et enfin calciné vingt heures.

Les résultats sont analogues aux résultats précédents, quoique moins nets. Il n'y a aucune hydrogénation au-dessous de 200 m/m.

A 230°, sous 200 m/m, je n'obtiens pas de cristaux dans le tube à catalyse, mais à la distillation, au-dessus de 135°, sous 20 m/m, j'obtiens des cristaux jaunes que je ne puis purifier.

A la pression atmosphérique, je recueille, en outre, un peu de styrolène au début.

Puisque nous obtenions avec le nickel des résultats tout à fait différents de ceux obtenus sur charbon actif, il était très intéressant d'associer ces deux substances et d'essayer le nickel monté sur charbon actif comme catalyseur.

3° HYDROGÉNATION SUR CHARBON ACTIF NICKELÉ.

Premier essai. — J'emploie un charbon actif préparé comme nous l'avons indiqué dans le chapitre « Catalyseurs » et je le charge à 10 % de nickel.

J'effectue la première hydrogénation à 150°, sous 20 m/m. Dix grammes d'aldéhyde ne donnent absolument aucun produit dans le condenseur. Le tube en U contenant le charbon actif se refroidit d'abord énergiquement, puisqu'il y a condensation d'eau sur les parois externes, le refroidissement ne peut être dû qu'à la désorption rapide de l'hydrogène et de l'eau, absorbés

pendant la réduction du nickel. Puis, peu à peu, le tube se réchauffe, à mesure que la réduction se poursuit, il y a donc bien absorption. Craignant qu'une partie du liquide produit ne soit resté absorbé dans le charbon catalyseur, j'élève graduellement la température du four jusqu'à 270°, sans rien obtenir dans le condenseur.

Je refais passer 10 gr. à 150° et j'obtiens cette fois 3 gr. de liquide. A la distillation quelques gouttes passent à 44°, sous 25 m/m; puis la température monte rapidement de 110 à 130°, le liquide possède l'odeur d'aldéhyde hydrocinnamique et donne la réaction de Schiff.

Le charbon du tube en U possède fortement l'odeur de carbure, je l'entraîne à la vapeur, à 130°, et j'obtiens un liquide clair, qui, séparé de l'eau par décantation, séché et distillé, bout à 133-136°, sous la pression atmosphérique il a pour indice $n_D^{15} = 1,5012$. Il ne se prend pas en masse par SO^4H^2 concentré. C'est donc de l'éthylbenzène dont la formation s'explique très facilement : sur le nickel, l'aldéhyde se décompose en styrolène qui est hydrogéné à son tour en éthylbenzène.

L'activité du nickel a donc été considérablement augmentée par la présence du charbon actif.

Je recommence l'expérience à 150°, sous 20 m/m ; je fais passer 20 gr. de liquide qui me donnent 9 gr. ; puis de nouveau 20 gr. qui me donnent 12 gr.

Je distille et j'obtiens les portions suivantes sous 15 m/m :

3 gr. 5	au-dessous de	104°
7 gr.	entre	104° et 114°
4 gr.	entre	114° et 140°
4 gr.	entre	140° et 200°

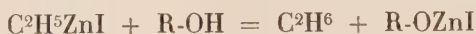
Je rectifie toutes ces portions et j'obtiens :

I. 3 gr. entre 106° et 110°

II. 4 gr. entre 126° et 130°

III. 4 gr. entre 185° et 200°

Essayant de rectifier de nouveau la portion II, je n'obtiens que quelques gouttes à 126-130, et la température monte avec production de vapeurs blanches jusqu'à 200°. La portion 106-110 contient de l'aldéhyde hydrocinnamique. Pour vérifier et doser la présence d'OH libres dus à des alcools, j'emploie la méthode de Zerevitinoff⁵² : C^2H^5ZnI réagit sur les OH suivant la réaction :



en mesurant le volume d'éthane, on peut en déduire la quantité d'alcool⁵³.

Le liquide ne pouvait contenir que de l'alcool phénylpropylique, car l'alcool cinnamique, s'il y en avait eu aurait cristallisé dans le liquide par fort refroidissement, ce qui n'a pas eu lieu.

J'ai donc dosé les OH dans la portion I.

0 gr. 431 de substance ont donné 23 cc. 6 d'éthane à 0,760, la quantité théorique étant 71 cc. Le rendement en alcool est donc d'environ 30 % dans la portion I

52. ZEREWITINOF, *Berichte*, 1907, 40, 2.023 et 1908, 41, 2.233.

53. Pour de plus amples détails sur le mode opératoire, voir la Thèse de M. Delarue, Lyon, 1930.

(3 gr.), soit sur les 20 gr. obtenus, un rendement de 5 % en alcool et de 10 % en aldéhyde, la majeure partie étant formée de ce produit instable qui se décompose à la distillation.

Pour essayer d'identifier le corps décomposable, je recommence cette expérience dans les mêmes conditions et je distille le produit, sous 4 m/m, après avoir chassé les portions passant au-dessous de 100°, sous 18 m/m. J'obtiens à la rectification un corps passant à 98-102 sous 4 m/m $n_D^{17} = 1,5402$.

C'est un mélange d'aldéhyde et d'alcool. Enfin la portion faible passe vers 170°-180° et a pour indice, $n_D^{16} = 1,5387$.

Second essai. — J'ai fait un second essai sur un charbon plus chargé en nickel que le précédent (25 %) et réduit à une température plus basse (250°). J'ai alors obtenu un nickel extraordinairement actif qui m'a donné des résultats tout à fait différents des précédents.

A 150°, sous 20 m/m, le catalyseur étant neuf, 20 gr. ne me donnent qu'un gramme de liquide. Je fais passer encore 20 gr. qui me donnent 6 gr.

A la distillation, tout passe à 128°-130° sous 20 m/m.

Un dosage d'OH me donne les résultats suivants :

0 gr. 140 de substance dégagent 21 cc. 2 de gaz

quantité théorique 23 cc.

soit 92 % d'alcool hydrocinnamique.

Le liquide possède, en effet, les caractéristiques suivantes :

Eb. sous 20 m/m. = 128-130

$$n_D^{17} = 1,5257$$

$$d_{18}^{18} = 1,005$$

qui sont celles de l'alcool hydrocinnamique ⁵⁴.

Donc toute la portion hydrogénée l'a été en alcool hydrocinnamique, alors que dans toutes les opérations précédentes nous n'étions jamais parvenus à obtenir cet alcool pur. Mais le rendement par rapport au produit initial est encore faible, 27 % seulement.

Une nouvelle expérience me donne un rendement meilleur, 40 % du produit initial sont transformés en alcool pur.

Espérant augmenter le rendement, je diminue la température en même temps que la pression et j'opère à 130° sous 18 m/m. A la distillation la température monte de 105° à 130° sans palier apparent. Le produit obtenu a pour indice $n_D^{17} = 1,5381$, ce n'est donc plus de l'alcool pur, mais un mélange d'alcool et d'aldéhyde.

Soupçonnant le catalyseur d'avoir absorbé une certaine quantité de liquide, je le chauffe jusqu'à 270° ; il s'écoule alors 12 gr. de produit qui à la distillation donne les portions suivantes :

Quelques gouttes 105° sous 25 m/m

Quelques gouttes 105°-140°

Le reste du produit 208°-214°

54. Il convient de remarquer à ce sujet les deux valeurs données par deux auteurs différents pour l'indice de réfraction.

L'International Critical Table donne $n_D^{20} = 1,5356$.

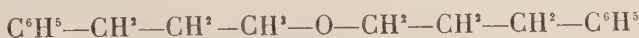
Vavon (*Ann. Chimie*, 1914 (9), 1, 167) donne $n_D = 1,528$, qui concorde avec la valeur trouvée par nous.

Ce corps a exactement la même odeur que celui obtenu dans les hydrogénations précédentes sur le charbon nickelé à 10 %, son indice diffère un peu de celui-ci, $n_D^{16} = 1,5410$. Ce qui s'explique parce que précédemment j'avais trop peu de liquide pour le rectifier convenablement.

Il a pour constantes physiques :

$$D_{20}^{20} = 0,9802 \qquad n_D^{23} = 1,5386$$

Ce produit que je considère comme un produit de condensation se rapprocherait du phénylpropyloxypropylphényle



produit par départ d'une molécule d'eau entre deux molécules d'alcool phénylpropylique

$$R_m \text{ calculée} = 79.76$$

$$R_m \text{ mesurée} = 79.83$$

Ce produit a déjà été obtenu en 1905 par Agejewa⁵⁵. En voulant préparer le β phénylpropylène, cet auteur chauffe l'iodure de phénylpropyle avec un alcali sec dans un ballon de cuivre, il obtient à côté d'une grande quantité d'hydrocarbure l'éther en question. Il donne les constantes suivantes :

Température d'ébullition sous 19 m/m $220^\circ-222^\circ$

$$D_0^0 = 1,0079.$$

On voit que sa densité ne correspond pas exactement avec la mienne, mais la réfraction moléculaire, telle que

55. AGEJEWA, *Chem. Zentr.*, 1905, II, 1.017.

nous l'avons mesurée correspond à la réfraction moléculaire théorique.

Je fais deux essais en élevant la pression et la température, sous 200 m/m, à 250° et à 300°. Je n'obtiens que de l'éthylbenzène. Lorsque j'opérais sur la ponce nickelée, la température de 300° tuait le catalyseur. J'ai essayé une nouvelle hydrogénation, à 150°, sous 15 m/m, sur ce charbon nickelé ainsi chauffé et, à ma grande surprise, j'ai obtenu les résultats suivants :

Vingt-cinq grammes de liquide donnent 20 gr. dans le condenseur. La distillation, sous 15 m/m, s'effectue de la façon suivante :

1	2 g.	entre 30° et 105°
11	10 g.	105° et 115°
111	6 g.	115° et 125°

Le reste se décompose.

La portion I passe entre 35° et 42°. Elle a pour indice $n_D^{18} = 1,5137$. C'est un mélange de styrolène et d'éthylbenzène. Rectifiée, la portion 11 passe entre 106° et 110°. Elle a pour indice $n_D^{18} = 1,5376$. C'est l'aldéhyde hydrocinnamique.

La portion 111 passe entre 112° et 121°.

Dosage d'OH :

Substance	vol. gaz	Vol. théor.	Alcool	Rendement en alcool
0 g. 177	8 cc,9	29 cc	30 o/o dans 6 gr.	10 o/o

J'essaie d'élever la pression, puis la température pour augmenter le rendement en alcool.

A 150° sous 25 m/m, j'obtiens 10 % d'aldéhyde hydrocinnamique.

A 270° sous 40 m/m, j'obtiens 30 % d'aldéhyde hydrocinnamique.

Essais de réactivation. — C'est alors que se placent mes expériences pour réactiver le charbon nickelé. J'entraîne le charbon à 160°, une certaine quantité de poudre de nickel est entraînée par la vapeur. Je réduis le charbon dans un courant d'hydrogène pendant 8 heures à 260°.

Hydrogénation à 150° sous 18 m/m, 10 g. me donnent 8 g.

A la distillation sous 15 m/m :

I	1 g.	30°-100°
II	1 g. 5	100°-118°
III	3 g. 5	118°-123°
IV	2 g.	123°-130°

La portion III a pour indice $n_D^{48} = 1,5996$, supérieur à l'alcool phénylpropylique. Un dosage d'OH dans les portions II et III réunies donne 15 % alcool, soit 10 % du produit obtenu. Le reste étant constitué par de l'aldéhyde non hydrogénée.

J'entraîne de nouveau par la vapeur d'eau et je recharge le catalyseur à 25 % de nickel.

A 160°, sous 20 m/m, 10 g. donnent 6 gr.

Distillation	2 g.	30°-105°
	1 g.	105°-115°
	3 g.	115°-122°

$n_D > 1.61$, odeur d'aldéhyde cinnamique, il n'y a donc eu qu'une réduction très faible.

L'entraînement à la vapeur d'eau n'est donc pas suffisant pour réactiver le charbon nickelé.

Influence de la température de réduction de l'oxyde.

Dans l'expérience où nous avons obtenu l'alcool à l'état pur, nous avons un charbon très chargé en nickel (25 %) et réduit à basse température (250°). Nous savions déjà que la meilleure température de réduction était de 270 à 280° ⁵⁶.

Plus récemment, Thoren ⁵⁷ a constaté aussi que l'activité d'un nickel dépend de la température.

Le charbon actif nickelé possédant une résistance à l'empoisonnement beaucoup plus considérable, nous avons voulu examiner l'influence de la température. Nous avons chargé un charbon à 35 % et réduit à 270-300° pendant 15 heures.

Sur le catalyseur ainsi obtenu, nous avons effectué trois hydrogénations.

D'abord à 150°, sous 20 m/m, 10 g. sont complètement décomposés et hydrogénés en éthylbenzène.

20 g. nous donnent 11 gr. dont 5 gr. passent à 106°-110°, sous 15 m/m ; 3 gr. passent à 118°-122°, sous 15 m/m.

Cette dernière portion a pour indice $n_D^{48} = 1,5873$ et contiennent 18 % alcool soit 5 % en tout et 50 % d'aldéhyde hydrocinnamique dans le produit obtenu.

A 160° sous 30 m/m-10 gr. donnent 7 gr. contenant 10 % alcool.

56. BRUNEL, *Ann. Ch. Phys.*, 1905 (8), 205.

57. THOREN, *Zeitsch. für anorg. Chem.*, 1927, 163, 367.

Enfin pour diminuer la décomposition en éthylbenzène j'effectue une dernière hydrogénation à 130°, sous 8 m/m, 10 gr. me donnent 9 gr. de produit. A la distillation, pas de paliers très nets.

Un dosage d'OH me montre que pour 0 g. 2215 de substance j'obtiens 10 cc. 5 de gaz correspondant à 29 % d'alcool. Un indice de brôme⁵⁸ me montre la présence de 62 % de double liaison, c'est-à-dire de l'aldéhyde cinnamique non hydrogénée. Donc sous 8 m/m l'hydrogénation n'est pas suffisante pour être intéressante.

CONCLUSION

Il résulte donc de toute cette étude que nous avons obtenu sur la ponce nickelée l'aldéhyde hydrocinnamique avec un rendement de 45 %, en opérant à 150°, sous 15 m/m. Ce rendement est limité, d'une part, par la formation de styrolène dû à la décomposition de l'aldéhyde, et d'autre part, par une hydrogénation plus avancée qui conduit à l'alcool.

L'emploi du charbon actif comme seul catalyseur est peu intéressant dans ce cas, car son pouvoir hydrogénant est assez faible. Mais allié au nickel, en lui servant de support, il nous permet de dépasser le stade intermédiaire aldéhyde saturée et d'atteindre l'alcool saturé avec un rendement assez faible, à cause de son pouvoir de pyrogénéation et de déshydratation. Dans certains cas, en outre, l'alcool obtenu peut se déshydrater

58. RUPP et BRACHMANN, *Zeitsch. Analyt. Ch.*, 1926, 68, 155.

et former l'éther oxyde correspondant. En même temps il hydrogène le styrolène en éthylbenzène. Le rendement maximum obtenu en alcool n'a pas dépassé 40 % à 150°, sous 20 m/m.

Il n'a pas été possible d'obtenir l'aldéhyde saturée pur, ou avec un rendement intéressant, quelles que soient les conditions de température et de pression.

Mécanisme de l'hydrogénation sur charbon actif nickelé.

Les résultats précédents nous montrent donc que dans les mêmes conditions de température et de pression, le nickel réduit peut agir de deux façons différentes suivant le support sur lequel il est monté. Dans le cas de la ponce nickelée, support inactif, nous nous arrêtons au composé intermédiaire. Dans le cas du charbon nickelé, support actif, nous allons jusqu'au produit ultime, alors que le charbon seul ne provoquait qu'une réaction de condensation.

Et surtout, fait bien étrange, la *composition du produit final dépend de la quantité de catalyseur*. Voilà qui semble paradoxal et détruit toutes nos idées sur la catalyse. Un catalyseur étant précisément défini par les qualités suivantes ⁵⁹ :

1° La composition chimique de l'agent catalytique n'est pas apparemment changée au cours de la réaction.

59. M. C. LEWIS, *Chem. Soc.*, 1919, 115, 1.360.

2° Une faible quantité de substance suffit pour transformer de grandes quantités de produit.

3° Le catalyseur ne change pas le stade final de l'équilibre.

Les deux dernières conclusions semblent être en défaut avec nos expériences. Mais en examinant le mécanisme réactionnel nous allons voir qu'il n'en est rien, et que les observations sont bien en accord avec toutes les expériences antérieures.

Ipatieff ⁶⁰ le premier trouva un exemple d'action promotrice : l'amylène réduit par CuO dans un tube de fer donne un meilleur rendement que dans un tube de cuivre.

On a fait beaucoup d'essais sur les catalyseurs d'hydrogénation, avec le nickel, le fer, le chrome, etc... Dans la réduction des dérivés nitrés ⁶¹, par exemple, on a préconisé l'emploi de zinc, argent, magnésium.

De nombreux brevets ont été pris par la Badische Anilin und Soda Fabrik au sujet de la synthèse de l'ammoniac ; c'est elle ⁶² qui donna le nom de « promoteur » à ces adjuvants. Benton ⁶³ en étudiant l'oxydation de l'oxyde de carbone sur CuO et MnO² constate que l'absorption de CO est plus grande sur un mélange MnO² et CuO (hopcalite) que sur CuO, ou MnO² seul. Alors que à 0° un poids donné de CuO absorbe 1 cc. 66 de CO, MnO² absorbe 1 cc. 90, le même poids d'hopcalite absorbe 4 cc. 42, la quantité calculée par la

60. IPATIEFF, *Berichte*, 1910, 43, 3.387 ; 1912, 45, 3.205.

61. Brevet anglais N° 5.692 (1915).

62. Brevet anglais N° 19.249 (1910).

63. BENTON, *Amer. Chem. Soc.*, 1923, 45, 887.

règle des mélanges est 1 cc. 80. L'absorption est donc augmentée de 150 %.

Maxted⁶⁴ montre que le bismuth, le tungstène et le cuivre rendent le fer particulièrement actif pour la synthèse de l'ammoniac. Les nombreux travaux américains d'Adams et de ses collaborateurs ont montré tout le parti que l'on pouvait tirer de l'action promotrice : Réductions sélectives du citral en géraniol, sans toucher la double liaison, avec du platine souillé de fer ou de zinc⁶⁵.

Medsforth⁶⁶ a étudié l'action des promoteurs sur l'hydrogénation de CO² et de CO en méthane, en mesurant la vitesse de réaction avec des quantités données de réactifs. Le cérium, le thorium, le glucinium, le chrome, l'aluminium, la silice, augmentent la vitesse sur le nickel. L'étain, le magnésium, le cuivre et le mercure sont sans action.

Medsforth suppose que le nickel forme dans la réaction un complexe avec l'alcool méthylique. Le promoteur a donc la fonction d'agent de déshydratation qui donnerait le méthylène avec deux valences libres :



En discutant l'hypothèse de la déshydratation, il s'appuie sur la réaction du gaz à l'eau, avec l'oxyde de fer. Il est clair que l'action effective est une action hydratante et véhiculante d'oxygène. Mais ceci n'est qu'une simple hypothèse, sans base expérimentale.

Des travaux, non encore publiés, ont été exécutés

64. MAXTED, *Journal Soc. Chem. Industr.*, 1917, 36, 777.

65. ADAMS et GARVEY, *Amer. Chem. Soc.*, 1926, 48, 477.

66. MEDSFORTH, *Chem. Soc.*, 1923, 123, 1.452.

dans le laboratoire de M. Grignard sur l'hydrogénation de l'oxyde de carbone. Or quel que soit le catalyseur employé, nickel, platine, rhodium même, en suivant toute la gamme des pressions, entre 15 m/m et 760 m/m, on n'a jamais pu obtenir l'alcool méthylique.

L'hydrogénation, dès la température et la pression sous laquelle elle s'effectuait, conduisait au méthane. Les recherches de Sabatier⁶⁷ exécutées dans le même sens, mais à des pressions plus élevées, n'ont pas donné de meilleurs résultats. Les recherches de Fischer⁶⁸ en hydrogénant CO avec le fer comme catalyseur à 400° sous 10 atmosphères ont permis d'obtenir un peu d'aldéhyde méthylique. Puis les brevets de la Badische⁶⁹ et ceux de Patart⁷⁰ en France, préconisent l'emploi d'un mélange de ZnO et CrO₃, sous pression, pour obtenir un faible rendement en alcool méthylique.

Donc les résultats obtenus sur les divers catalyseurs, et en particulier, sur le nickel, sont loin de confirmer l'hypothèse de Medsforth sur la formation intermédiaire de méthanol dans les conditions ordinaires d'hydrogénation sur le nickel, et sur l'action des promoteurs dans cette hydrogénation.

Medsforth (*loc. cit.*) explique d'ailleurs l'action promotrice de plusieurs façons différentes.

1° Le promoteur décompose le composé intermédiaire formé dans la catalyse.

67. SABATIER, *C. R. Acad. des Sciences*, 1902, 134, 514.

68. FISCHER, *Brennstoff Chemie*, 1923, 4, 276.

69. Brevet anglais 173.097 (1920).

70. Brevet français 540.543 (1921).

2° Le promoteur cause la combinaison des substances réagissantes, le composé intermédiaire résultant est décomposé par le catalyseur.

3° Le promoteur absorbe ou se combine avec un des réactifs produisant une concentration plus grande de l'autre à la surface du catalyseur.

Armstrong et Hilditch⁷¹ supposent au contraire que le promoteur agit par simple augmentation de la surface utile de catalyse en se basant sur la fixation d'hydrogène sur les doubles liaisons en présence de nickel, alumine, silice, lorsque des oxydes de fer ou de magnésium sont employés comme promoteurs.

Baxter⁷² avait depuis longtemps étudié l'occlusion de l'hydrogène sur le nickel et le cobalt réduits. Il trouva que cette absorption varie dans le cas du métal réduit de l'oxyde, avec sa pureté et sa température de réduction. Il observe que le métal obtenu par la réduction de CoBr_2 n'absorbe pratiquement pas l'hydrogène et la présence de NaBr n'a pas d'influence sur la quantité occlue.

Il conclut que :

1° La présence d'impuretés dans les matières premières servant à préparer les métaux catalyseurs peut accroître considérablement la surface adsorbante, donc le pouvoir catalytique.

2° Certaines impuretés, comme la silice par exemple, sont plus actives que d'autres, comme NaBr , en produisant une augmentation de la surface.

Des cas semblables ont été étudiés par Hurst et Ri-

71. ARMSTRONG et HILDITCH, *Proc. Roy. Soc.*, 1923, 103 A, 586.

72. BAXTER, *Amer. Chem. Journ.*, 1899, 22, 351.

deal⁷³, par Taylor et Russel⁷⁴ qui mesurent l'absorption de CO et de l'hydrogène par le nickel, puis par un mélange nickel-thorine et ils ont constaté que l'activité catalytique était augmentée dans des proportions beaucoup plus considérables que l'absorption elle-même. Le catalyseur a donc acquis une propriété autre qu'une simple augmentation de surface.

Bray et Almquist⁷⁵ attribuent l'activité du mélange de deux oxydes à l'accroissement du taux de désorption des produits de réaction. Ou bien encore l'accroissement du taux de réaction serait dû à une réaction chimique partielle entre les deux oxydes et neutralisant les forces de valence de chacun d'eux.

Ceci semble bien peu probable, puisqu'il suffit d'une très petite quantité de promoteur pour augmenter d'une façon considérable les propriétés du catalyseur.

L'action des supports de catalyseurs a été observée souvent et donne des résultats analogues à l'action promotrice.

Beeb a montré que l'amianté augmentait l'activité du platine dans l'oxydation de SO², en adsorbant par elle-même le gaz sulfureux. Les briques employées comme support du chlorure cuivreux dans l'oxydation de HCl par le procédé Deacon peuvent adsorber une grande quantité d'HCl.

Russel⁷⁶ a montré que la pierre ponce employée

73. HURST et RIDEAL, *Chem. Soc.*, 1924, 125, 694.

74. TAYLOR et RUSSEL, *J. Physic. Chem.*, 1925, 29, 1.325.

75. BRAY et ALMQUIST, *Amer. Chem. Soc.*, 1923, 45, 2.305.

76. RUSSEL, *Journ. Physic. Chem.*, 1925, 29, 1.325.

comme support de nickel peut absorber à 110° 1 cc. 2 d'azote par gramme.

Rosenmund et Langer⁷⁷ étudiant l'hydrogénation de l'acide cinnamique sur divers supports ont constaté que l'activité du catalyseur était croissante suivant l'ordre : kiesselguhr, charbon d'os, ponce, sulfate de baryte, charbon de sang. Sabalitschka et Moses⁷⁸ font des remarques analogues et classent les supports de catalyseur dans un ordre à peu près identique à celui de Rosenmund.

Or, le charbon actif est un adsorbant très puissant. Son pouvoir catalytique, tel que nous l'avons montré est restreint et en tous cas très faible. Mais le seul fait de le monter avec du nickel augmente l'activité de celui-ci. Il agit donc exactement comme un promoteur. La seule différence entre son action et une action promotrice est que le charbon doit être en assez grande quantité par rapport au nickel. Il est d'ailleurs possible qu'une grande partie du charbon n'agisse pas chimiquement mais se comporte uniquement comme support matériel. Nos expériences nous ont montré que du charbon nickelé à 10 et 20 % ne donnait pas de résultats très nets, alors qu'entre 30 et 40 %, du charbon nickelé conduisait la réduction jusqu'à l'alcool phénylpropylique. Ce fait s'explique très bien, si nous considérons le nickel activé par le charbon et non pas le charbon activé par le nickel. En d'autres termes si nous considérons le charbon comme promoteur du nickel. En effet il suffirait alors d'un faible excès de

77. ROSENMUND et LANGER, *Berichte*, 56, 2.262, 1923.

78. SABALITSCHKA et MOSES, *Berichte*, 60, 786, 1927.

charbon par rapport à la quantité de nickel pour provoquer l'action promotrice, et dans le cas de charbon nickelé à 10 % nous avons un trop grand excès de promoteur par rapport au catalyseur.

Ce n'est donc pas l'augmentation de la quantité de catalyseur qui agit dans cette réaction, mais bien plutôt la diminution de la valeur du rapport :

Quantité de charbon

Quantité de nickel

Pour avoir une preuve de cette hypothèse il faudrait monter un mélange de nickel et charbon sur ponce, mais ceci nécessite une pulvérisation du charbon qui lui enlève une grande partie de ses propriétés adsorbantes et ne permet pas de tirer une conclusion.

Si nous reprenons les diverses explications données par Medsforth (voir plus haut) sur le mécanisme de l'action promotrice, nous nous rattacherons plus volontiers à la troisième hypothèse.

On ne peut pas en effet supposer que le promoteur décompose le produit intermédiaire obtenu dans la catalyse, car on n'obtiendrait pas un produit plus hydrogéné que dans le cas du catalyseur seul, mais le même produit avec un rendement meilleur. Tel est le cas des hydrogénations de Faillebin⁷⁹ avec son platine souillé de fer qui lui permet d'obtenir une réduction complète de la benzaldéhyde en alcool benzylique. On ne peut pas, non plus, supposer que le charbon provoque la combi-

79. FAILLEBIN, *Ann. Chim.*, 1925 (10), 4, 156 et 410.

naison des substances réagissantes, le composé intermédiaire résultant étant décomposé par le nickel. Dans ce cas, on aurait obtenu un produit de décomposition ou d'hydrogénation du terphényl que nous obtenons sur le charbon non nickelé.

Si, au contraire, nous examinons la troisième hypothèse, nous constatons qu'elle peut très bien expliquer notre cas : le charbon absorbe un des réactifs, vraisemblablement l'aldéhyde cinnamique, en produisant une concentration plus grande de l'hydrogène à *la surface du catalyseur*, ce qui permet une hydrogénation plus poussée du corps organique en ne laissant en contact qu'une faible quantité d'aldéhyde en présence d'un excès d'hydrogène activé qui se fixe non seulement sur la double liaison, mais encore sur le CHO.

Cette explication concorderait avec le fait qu'une grande quantité de corps organique est perdue et que les rendements sont faibles. Un poids appréciable d'aldéhyde serait retenu par les pores du charbon.

Action préservatrice du charbon.

En opérant à 300° nous avons signalé dans la première partie de ce chapitre que le nickel monté sur ponce était complètement empoisonné et devient impropre à l'hydrogénation, même à température plus basse. Mais à la même température le nickel monté sur charbon n'était nullement empoisonné et toujours actif. Le charbon exerce donc une sorte de protection du nickel.

Taylor⁸⁰ définit de la façon suivante l'empoisonnement des catalyseurs : « Toute substance qui diminue la vitesse avec laquelle les substances réagissantes atteignent la surface catalysante ou qui les empêche de l'atteindre, détruit l'action catalytique ». Plusieurs auteurs ont reconnu que les produits de réaction peuvent provoquer l'empoisonnement. Henry⁸¹ a noté que le taux d'oxydation de l'oxyde de carbone en présence de platine est augmenté si le gaz carbonique formé est absorbé par la potasse.

Bodenstein et Fink⁸² étudiant l'oxydation de SO_2 sur le platine ont établi que l'anhydride sulfurique formé arrête la réaction en se condensant à la surface du platine.

Maxted⁸³ a fait une étude très complète sur les catalyseurs et les poisons. Il montre que ceux-ci peuvent être absorbés par les catalyseurs et que la diminution d'activité est une fonction linéaire de la teneur en poison. Il établit cette loi dans le cas de l'hydrogénation de l'acide oléique sur platine, en présence de mercure et de soufre comme poisons.

Rosenmund et Langer⁸⁴ ont observé que la présence d'un support matériel a une influence sur la protection des catalyseurs contre les poisons. Avec du palladium monté sur divers supports, il a observé l'influence de l'oxyde de carbone et de l'anhydride arsénieux sur l'hy-

80. BOGUE, *Traité de Chimie colloïdale*, traduction Barbaudy, Chapitre X.

81. HENRY, *Philos. Magaz.*, 1836 (3), 9, 324.

82. BODENSTEIN et FINK, *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1907, 60, 1.

83. MAXTED, *Chem. Zentr.*, 1923, III, 813.

84. ROSENMUND et LANGER, *Berichte*, 1923, 56, 2.262.

drogénation de l'acide cinnamique et il a constaté que le charbon de sang donne le catalyseur le plus actif et le plus résistant.

Taylor et Gauger⁸⁵ ont constaté que le pouvoir adsorbant du nickel, réduit à 300°, disparaît par chauffage à 500°. Si le nickel a été déposé sur de la terre d'infusoires, il peut être réduit ou chauffé à 500° sans altération de ses propriétés. Du platine chauffé à 300° s'agglomère, ce qui modifie son absorption. Mais monté sur amiante, ses propriétés ne sont pas modifiées à 400°.

Le support agit comme agent de purification du système.

Les produits formés par la décomposition de l'aldéhyde cinnamique sur le catalyseur se trouveront donc en présence de nickel et de charbon. Mais le charbon, doué d'un pouvoir adsorbant beaucoup plus considérable que le nickel, adsorbera les goudrons et laissera la surface du nickel intacte et toujours apte à réagir. Le nickel restera donc actif un très long temps, puisque le charbon pourra adsorber des quantités considérables de goudrons avant d'être saturé. Cette adsorption ne modifiera en rien les produits de réaction, puisqu'il suffit d'une faible quantité de charbon pour exercer une action promotrice.

85. TAYLOR et GAUGER, *Amer. Chem. Soc.*, 1923, 45, 920.

Réduction en milieu liquide.

Séduit par l'élégance et la simplicité des méthodes d'hydrogénation en milieu liquide ⁸⁶, M. Grignard tenta de les employer sous pression réduite. Les expériences de Brochet, non publiées, sur l'aldéhyde cinnamique, les expériences de Vavon ⁸⁷ conduisant à l'alcool saturé, nous ont suggéré l'idée d'essayer de préparer l'aldéhyde hydrocinnamique de cette façon.

APPAREIL

Une agitation énergique est nécessaire ⁸⁸ pour obtenir de bons résultats. Nous avons employé dans ce but un ballon avec une tubulure à la partie inférieure qui servait à l'arrivée d'hydrogène. Bien arrimé, il était placé sur une secoueuse qui fonctionnait pendant toute l'opération. Pour avoir l'élasticité suffisante nous employons deux caoutchoucs à vide de 50 cm. de long pour l'arrivée et la sortie de l'hydrogène.

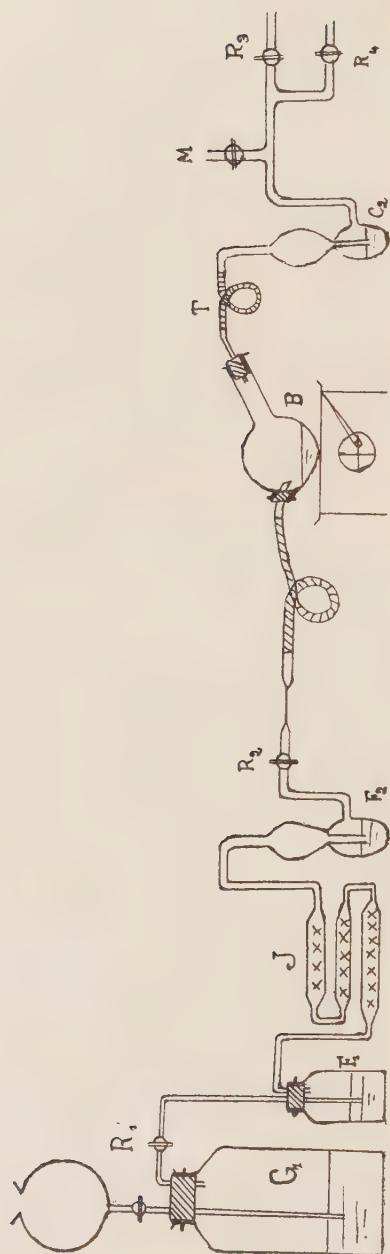
Notre appareil se composait donc d'un gazomètre gradué en litres, relié à un laveur à acide sulfurique, suivi d'une série de tubes en jeu d'orgue contenant de la potasse.

Un compte-bulles à huile de vaseline me permettait de suivre l'écoulement d'hydrogène. L'appareil à vide

86. Voir à ce sujet la conférence de M. Vavon (*Bull. Soc. Chim.*, 1927, 41, 1.253).

87. VAVON, *Ann. Chim.*, 1914 (9), 1, 167.

88. BROCHET, *Bull. Soc. Chim.*, 1913, 13, 197.



commence seulement à cet endroit par un robinet R_2 et un capillaire relié au ballon par un tube de caoutchouc et un tube de verre terminé par une pointe effilée. Le ballon est légèrement incliné sur la secoueuse pour éviter que le liquide à hydrogéner ne remonte dans le tube en caoutchouc. La sortie du gaz a lieu par le col du ballon qui est relié à un compte-bulles à huile de vaseline. A la sortie de celui-ci se trouve une dérivation pour le manomètre différentiel, une autre pour un robinet pouvant servir de rentrée d'air, et le tube se rend enfin à la trompe.

Fonctionnement. — R_1 étant fermé, je ferme R_2 , j'ouvre R_4 et je fais fonctionner la trompe. Je règle R_3 de manière à obtenir le vide convenable dans l'appareil, je lis la pression sur le manomètre M. Je fais fonctionner la secoueuse à la vitesse maxima, en évitant toutefois que le liquide et le catalyseur ne soient entraînés dans le tube de sortie T. J'ouvre alors R_1 , complètement, de manière à obtenir dans l'appareil l'équilibre de pression. Je ferme R_4 et j'ouvre, peu à peu, R_2 de manière à ce que tout le gaz pénétrant dans le ballon soit absorbé, c'est-à-dire que je ne voie passer aucune bulle d'hydrogène dans le compte-bulles C_2 . Je n'ai plus qu'à laisser fonctionner l'appareil jusqu'au moment où la quantité théorique de gaz lue au gazomètre est absorbée. A ce moment j'arrête la secoueuse et ramène le ballon B à la pression atmosphérique en ouvrant R_2 . Je puis alors séparer le ballon du reste de l'appareil et extraire le liquide soumis à l'hydrogénation. La seule précaution à prendre est de remplacer l'hydrogène par du gaz

carbonique avant de laisser rentrer l'air. Car, dans le cas du platine, l'oxygène de l'air pourrait s'unir à l'hydrogène et porter le catalyseur à très haute température, ce qui détruirait toutes ses propriétés.

1° Essais de réduction sur le nickel.

Nous avons employé comme catalyseur du nickel, réduit de l'hydrate et du formiate. Il faut réduire le nickel avant la catalyse et le noyer soit dans un solvant, soit dans le liquide à hydrogéner.

Première opération. — Voulant essayer une hydrogénation dans un solvant, je ne pouvais employer ni l'éther ni l'alcool, qui m'auraient empêché d'obtenir le vide suffisant. L'acide acétique aurait dissous le nickel, je me suis arrêté au benzoate d'éthyle dont la température d'ébullition est assez élevée pour ne pas gêner.

20 gr. d'aldéhyde cinnamique sont dissous dans 200 cc. de benzoate. J'opère à la température ordinaire ; sous 20 m/m, il n'y a aucune absorption d'hydrogène. Je laisse la pression remonter peu à peu jusqu'au voisinage de la pression atmosphérique. L'absorption commence mais elle est très faible. Au bout de 6 heures j'arrête l'opération. Je chasse le benzoate d'éthyle qui passe à 92°, sous 15 m/m, puis la température monte graduellement et je recueille :

2 g.	entre 100 et 115°;	sous 15 m/m.
6 g.	115 et 125°	
4 g.	128 et 144°	

La seconde et la troisième partie laissent déposer des cristaux blancs d'acide benzoïque (F. = 120°).

La première portion ne peut être rectifiée, elle ne donne pas de palier et possède l'odeur du benzoate d'éthyle.

Deuxième opération. — Je travaille alors sans solvant, j'emploie 50 gr. d'aldéhyde cinnamique. Depuis la pression de 20 m/m jusqu'à la pression atmosphérique, il n'y a pas d'absorption appréciable. A la distillation, 6 gr. passent entre 105° et 125°, sous 15 m/m, et le reste passe entre 125° et 130, sous 15 m/m.

J'essaie de rectifier la portion I, mais 1 gramme seulement passe entre 105° et 118°, puis la température monte jusqu'à 130°. L'indice de réfraction est impossible à prendre au réfractomètre Pullfrich (n_D maximum = 1.62), ce liquide est donc constitué par de l'aldéhyde non hydrogéné.

Nous avons ensuite effectué une série d'opérations sous pression réduite, en chauffant jusqu'à 100° et même 150° à la pression atmosphérique. Nous avons essayé d'autres nickels, tirés de l'oxyde provenant de la calcination du nitrate, du formiate, ou de la réduction de l'hydroxyde, sans aucun résultat.

2° Réduction sur le noir de platine.

Nous avons employé l'appareil décrit ci-dessus. 2 gr. de noir de platine sont agités avec 20 gr. d'aldéhyde, sous 20 m/m, à la température ordinaire ; pas d'absorption. Je laisse remonter progressivement la pression, l'absorption commence vers 700 m/m. Elle est très lente puisqu'il faut 6 heures pour fixer 3,5 lit. d'hydrogène,

c'est-à-dire 1 mol. Je lave le platine à l'éther, je chasse l'éther et je distille. Tout passe entre 135° et 145° , sous 25 m/m. Un dosage d'OH me donne 10 cc. 6 de gaz pour 0 g. 199 de liquide, j'ai donc une quantité de $\frac{10.6}{32.8}$ soit 32 % d'alcool hydrocinnamique. Le reste étant constitué par de l'aldéhyde non hydrogénée.

Etant parti, pour mon hydrogénation de l'appareil rempli d'hydrogène sous 20 m/m, je mesure la contenance du ballon et des absorbeurs qui, à même température et même pression, jaugent 800 cc. J'ai donc eu une absorption d'hydrogène de $3.400 - 800 = 2600$ cc qui ramenés à 0° 760 m/m ne mesurent plus que 2450 cc. Ce volume correspond à une hydrogénation d'aldéhyde en alcool de 37 %, ce qui concorde avec le chiffre trouvé dans le dosage précédent.

CONCLUSION

Les deux méthodes d'hydrogénation en milieu liquide n'ont donc pas donné les résultats que nous attendions.

Sur le nickel il faut opérer sous fortes pressions, au-dessous desquelles l'hydrogénation n'a pas lieu ; quant au noir de platine, son action est au contraire trop intense puisque, dès le début de l'hydrogénation, celle-ci a lieu directement en alcool sans passer par la phase intermédiaire aldéhyde que nous étions en droit d'espérer.

Mais il ne faudrait pas conclure trop rapidement à la faillite de la méthode d'hydrogénation sous pression

réduite en milieu liquide et ce ne sont pas les expériences malheureuses qui doivent arrêter les chercheurs. Cette méthode appliquée à d'autres corps pourra peut-être donner des résultats intéressants ; seules des recherches plus poussées dans cette voie pourront décider de sa valeur.

CHAPITRE III

RÉDUCTION DES DÉRIVÉS CHLORÉS

Comme l'hydrogénation sous pression réduite permet des hydrogénations sélectives, j'ai voulu essayer le comportement des corps contenant un atome de chlore et un groupement cétonique, pour voir lequel des deux s'hydrogénerait le premier.

La réduction des dérivés chlorés aromatiques avait déjà été effectuée à la pression atmosphérique par Sabatier⁸⁹. Avec le chlorobenzène à 160°, il obtenait d'abord un peu de cyclohexane, mais le nickel perdait rapidement son activité. A 270°, vif dégagement d'HCl, il obtenait un mélange de benzène de chlorobenzène et d'un peu de diphenyle.

Puis MM. Grignard et Mingasson⁹⁰ ont observé qu'en opérant au-dessus de 270°, on peut hydrogéner les chlorures d'acides aromatiques en aldéhydes, sous pression réduite, sur le nickel et sur le chlorure de nickel.

89. SABATIER et MAILHE, *C. R. Acad. des Sciences*, 1904, 138, 245.

90. GRIGNARD et MINGASSON, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, 41, 143.

Nous avons repris les travaux de Sabatier sur le chlorobenzène et le chlorure de benzyle, mais en opérant sous pression réduite, et essayé la réduction de la chloracétone.

I. — Chlorobenzène et chlorure de benzyle.

Le chlorobenzène, qui se réduit très facilement en benzène à la pression atmosphérique, n'est plus réduit au-dessous de 300 m/m. Le chlorure de benzyle, même sous 15 m/m, et sur le chlorure de nickel, à 300°, est en grande partie décomposé dans le tube à catalyse en donnant les goudrons du benzyle, la partie recueillie dans le condenseur contient des cristaux jaunes, analogues à ceux obtenus par Mailhe⁹¹, qui leur attribue une formule de condensation $(C^7H^6)^n$ analogue à celle du cuprène.

II. — Chloracétone.

Nous avons alors essayé la réduction de dérivés chlorés aliphatiques. En employant les dérivés chlorés d'hydrocarbures simples, nous obtenions par réduction les carbures gazeux impossibles à recueillir. C'est pourquoi nous avons employé la chloracétone, dont le produit de réduction, l'acétone, était facilement récupérable par le charbon actif.

Mais nous nous trouvions, après entraînement à la vapeur, en présence d'acétone et de chloracétone, toutes deux dissoutes dans une grande quantité d'eau. Il fallait

91. MAILHE, *Chem. Zeit.*, 1905, 29, 464.

donc d'abord étudier un procédé de dosage nous permettant de connaître au moins approximativement les quantités respectives de l'un et l'autre corps.

MÉTHODE DE DOSAGE

DE LA CHLORACÉTONE EN PRÉSENCE D'ACÉTONE.

Il fallait d'abord doser le CO total contenu dans la liqueur, puis le chlore.

Pour doser le CO total, nous avons employé la méthode classique de Kramer, modifiée par Messinger⁹², suivant le mode opératoire de Goodwin⁹³. Sur une liqueur très diluée d'acétone, on fait réagir l'iode titré en solution alcaline ; il y a précipitation d'iodoforme et formation d'acide acétique. Après neutralisation de la soude, on titre l'iode, en excès, par l'hyposulfite. Voici un exemple :

Acétone	Chloracétone						Hyposulfite	
l o/o	l o/o	Soude N	Iode N/10	SO ⁴ H ² N	Trouvé	Calculé		
10cc.	20cc.	50cc.	50cc.	50cc.	24cc.	24cc.	2	5

L'erreur est donc de 0,8 %. La méthode est bonne.

Dosage de la chloracétone seule.

Il faut maintenant doser la chloracétone en milieu aqueux. Nous avons essayé d'abord un dosage acidimétrique, suivant la méthode de Murco⁹⁴. Nous savons que la chloracétone est acide à la phénolphtaléine. Mais si l'on verse la soude dans la liqueur, la décoloration du réactif est si lente qu'on ne peut déterminer l'instant du

92. MESSINGER, *Berichte*, 1880, 13, 1.000.

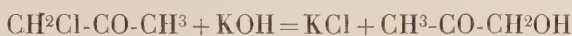
93. GOODWIN, *Am. Chem. Soc.*, 1920, 42, 39.

94. ASTRUC et MURCO, *C. R. Acad. des Sciences*, 1900, 131, 943.

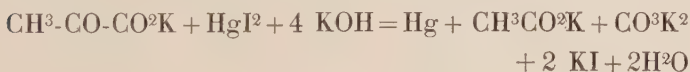
virage. Si, d'autre part, on laisse la liqueur en contact avec un excès de soude et qu'on titre en retour avec l'acide sulfurique, il y a consommation d'un excès de soude.

Nous avons alors essayé une autre méthode :

L'iodomercurate de potassium est réduit par la chloracétone, en solution alcaline, à l'état de mercure.



Mais la réaction ne s'arrêtera pas à l'acide pyruvique, puisque d'après de Coninck⁹⁵ l'acide pyruvique s'oxyde à son tour en acide acétique et acide carbonique



Nous pouvons donc doser, soit le mercure formé, soit la quantité de soude ou de potasse absorbée par la réaction.

1° Dosage par l'iode.

Sachant qu'une mol. de $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{CH}_3$ libérerait 3 Hg, j'ai essayé de dissoudre le mercure formé dans l'iode N/10 et de doser en retour par l'hyposulfite, suivant la méthode que Bougault et Gros⁹⁶ employaient pour les aldéhydes, mais en acidulant par SO^4H^2 .

Je préparais l'iodomercurate au moment de l'emploi, en ajoutant à une solution de chlorure mercurique juste la quantité d'iodure de potassium nécessaire pour la décoloration. J'abandonnais la réaction à elle-même

95. OECHNER DE CONINCK, *Chem. Zentr.*, 1906, I, 449.

96. BOUGAULT et GROS, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, 31, 1.348.

pendant un temps plus ou moins long, je neutralisais par l'acide sulfurique, j'ajoutais 100 cc. d'iode N/10 et, après deux heures, je titrais à l'hyposulfite. J'avais préparé une série de liqueurs dont j'ai fait varier les doses et les temps de contact dans les essais suivants, toujours avec 10 cc. de chloracétone à 1 % qui devait consommer 64 cc. 8 d'iode.

Soude à 10 o/o	HgCl ² à 5 o/o	Temps de contact	I consom.	Résultats
5 cc.	20 cc.	2 heures à la machine à agiter..	25 cc. 6	39,5 %
20 cc.	20 cc.	Repos 16 heures....	30 cc. 1	46,5 %
10 cc.	30 cc.	Agitation 4 heures.	8 cc. 7	13,5 %
20 % à ébull.				

Puisque l'augmentation de la concentration de la soude et le chauffage diminuent les résultats, je fais tomber la soude goutte à goutte dans le mélange chloracétone, iodomercurate, lentement en agitant :

Soude	HgCl ²	Temps de contact	I consom.	Résultats
10 cc à 10 o/o	20 cc	Agitation 2 heures, repos 16 heures.	30cc8	47,5 o/o
10 cc à N + 10 à 10 o/o	20 cc	Agitation 2 heures, repos 16 heures.	29cc9	46 o/o
10 cc à N + 5 à 10 o/o	20 cc	Ebullition ½ heure, repos 4 heures.	35cc3	54,5 o/o
10 cc à N + 5 à 10 o/o	20 cc	Ebullition 1 heure.	34cc5	53 o/o
5 cc à N + 5 cc à N	20 cc	Ebullition 1 heure.	32cc8	50,5 o/o
20 cc à N	20 cc	Ebullition 6 heures.	39cc7	61,2 o/o

Les résultats de cette méthode ne sont donc pas bons, il reste toujours dans le fond du flacon servant au dosage une poudre grise qui est peut-être du mercure. Bougault et Gros (*loc. cit.*) disent en effet que le mercure est difficile à dissoudre.

2° Dosage alcalimétrique.

Dans l'équation écrite plus haut, nous voyons qu'une molécule de chloracétone consomme 10 KOH, dont une molécule passe à l'état d'acétate de soude, si nous plaçons de la potasse titrée dans le dosage précédent, nous pourrions doser en retour par l'acide sulfurique, qui correspondra à 9 KOH seulement.

Je mélange 10 cc. de chloracétone à 1 % avec de l'iodomercurate de potassium. Je fais tomber, goutte à goutte, en agitant, 30 cc. de soude normale. Je chauffe 3 heures au bain-marie bouillant. Je filtre le mercure, lave à l'ébullition, et titre, en retour, à 0°, en présence de phénolphtaléine. Je ne dose dans ce cas que la moitié du CO² total suivant la méthode de Warder modifiée par Bonnier⁹⁷. Je trouve 21 cc. 6 d'acide sulfurique, soit 8 cc. 4 de soude utilisée au lieu de 8 cc. 6. Erreur : 2,5 %, par défaut.

Mais je puis craindre, en filtrant, de carbonater la potasse, et j'essaie sans filtrer. Malheureusement le mercure existant à l'état très ténu gêne beaucoup pour observer la décoloration et le changement de teinte de la phtaléine. Je remarque d'autre part qu'en présence d'acétone, les résultats sont bien meilleurs lorsqu'on

97. BONNIER, C. R. Acad. des Sciences, 1922, 175, 765.

opère en milieu dilué. Et comme en présence de phthaléine à l'ébullition on peut doser la totalité de l'alcali, même carbonaté, je m'arrête finalement à la méthode de dosage suivante :

A une solution contenant environ 0 gr. 1 de chloracétone, on ajoute 20 cc. de bichlorure de mercure à 5 %, dissous dans le moins possible d'iodure de potassium à 10 %. On fait tomber *goutte à goutte* dans ce mélange, et en agitant continuellement, 30 cc. de soude normale. On dilue à 400 cc. par de l'eau distillée et on chauffe trois heures à douce ébullition ; on filtre et lave le mercure à l'eau bouillante jusqu'à non alcalinité à la phénolphtaléine, à chaud. On ajoute 10 gouttes de phénolphtaléine et on titre par l'acide sulfurique normal en faisant bouillir après chaque addition d'acide. Si après 20 minutes d'ébullition la coloration rouge n'a pas réapparu, le dosage est terminé. On calcule les résultats en sachant qu'une molécule de chloracétone correspond à 7.000 cc. de soude N.

Il faut maintenant tenir compte d'un autre facteur : c'est que dans mes hydrogénations j'aurai libération d'HCl qui se retrouvera dans le charbon actif et sera entraîné à la vapeur, il faut que je dose cette quantité.

Puisque la phénolphtaléine ne vire que très lentement à la chloracétone, je dois pouvoir, en opérant rapidement, doser exactement l'acide chlorhydrique en solution dans l'eau et la chloracétone. L'expérience me le confirme.

Donc le dosage de ma liqueur après hydrogénation et entraînement à la vapeur se composera de trois parties :

— Dosage acidimétrique d'acide chlorhydrique ;

— Dosage de chloracétone seule, par la méthode précédente ;

— Dosage du mélange acétone, chloracétone par la méthode de Goodwin.

Je fais auparavant un essai de passage de chloracétone sur le charbon, craignant son hydrolyse et sa transformation en acétol. Il n'en est rien, car le produit obtenu possède encore l'odeur piquante de la chloracétone et un dosage rapide me montre que la liqueur consomme toujours 7 KOH.

HYDROGÉNATION.

Le premier essai est effectué à 300°, sous la pression atmosphérique. J'emploie comme catalyseur le chlorure de nickel, qui se réduit et se régénère sans cesse pendant l'opération, suivant les indications de MM. Grignard et Mingasson (*loc. cit.*). Quinze grammes me donnent, après un premier passage, 5 gr. dans le condenseur ; ils possèdent l'odeur de la chloracétone ; après un deuxième passage, je n'ai plus qu'à 2 gr., après un troisième, plus rien. J'entraîne le charbon à la vapeur, j'étends à 1.000 cc. la solution obtenue et je fais la série de dosages indiqués ci-dessus.

— 10 cc. sont neutralisés par 2 cc. 8 de soude N.

— 10 cc., après traitement à l'iodomercurate sont neutralisés par 21 cc. 4 d'acide normal, auxquels il faut ajouter les 2 cc. 8 trouvés précédemment. Il reste $30 - 24,2 = 5$ cc. 8 de soude, qui correspondent à 7 gr. 6 de chloracétone dans 1.000 cc.

Je dilue 10 cc. à 100 cc. et j'en prends 30 cc., le dosage du CO total me donne 27 cc. 4 d'iode consommé, soit

pour 1.000 cc. 9.150 cc. d'iode N/10. Les 7 gr. 6 de chloracétone correspondent à 4.950 cc. d'iode ; il y a donc 4.210 cc. correspondant à l'acétone, soit 4 gr. d'acétone obtenue dans l'hydrogénation au lieu de 9 gr. 3. $R^{nt} = 43 \%$ seulement. Perte 8 %.

L'hydrogénation a été faible.

Sur le même catalyseur j'effectue un essai sous pression réduite à 300°, sous 300 m/m. Je fais deux passages avec 10 gr. On ne trouve pas d'acide chlorhydrique dans 10 cc. Il existe probablement en quantité très faible, non dosable. La liqueur contient 7 gr. pour 1.000 de chloracétone et 1 gr. 4 d'acétone. $R^t = 23 \%$. Perte 10 %.

La chloracétone est donc réduite à l'état d'acétone, partiellement à la pression atmosphérique, sur le chlorure de nickel, et très peu, sous pression réduite.

III. — Chlorure de paranitrobenzoyle.

Le chlorure de paranitrobenzoyle portant un groupement $-COCl$ et un groupement $-NO^2$, tous deux réductibles, méritait d'être étudié sous pression réduite. Aucune expérience de réduction catalytique n'a été publiée. Il importait donc d'étudier successivement la réduction du nitrobenzène et du chlorure de benzoyle sur le chlorure de nickel.

La réduction du chlorure de benzoyle a été effectuée et M. Mingasson ⁹⁸ a obtenu le benzaldéhyde avec un rendement de 60 %, sous 200-300 m/m.

Les essais de réduction du nitrobenzène par catalyse

⁹⁸. MINGASSON, *Thèse*, Faculté des Sciences de Lyon, 1927.

sont innombrables. Beaucoup de brevets ont été pris, vu l'importance industrielle de l'aniline. Je me contenterai de signaler les travaux de Sabatier⁹⁹ qui, sur le cuivre, à 300°, et le nickel, à 200°, obtient normalement l'aniline. Vers 250°, production d'ammoniaque par hydrogénation en benzène. Enfin, au-dessus de 300°, il obtient du méthane.

I. — HYDROGÉNATION DU NITROBENZÈNE.

Nous avons recherché les conditions d'hydrogénation du nitrobenzène, avec l'espoir d'une réduction partielle de celui-ci en l'un des produits intermédiaires de l'hydrogénation, hydroxylamine ou azobenzène, par exemple. Nous avons étudié successivement cette hydrogénation, sur nickel réduit, d'abord, puis sur chlorure de nickel.

Hydrogénation sur nickel.

Nous avons employé, comme catalyseur, le nickel réduit de l'hydroxyde, à 270°, et monté sur ponce.

Le premier essai a été fait à 150° sous 15 m/m. Il ne m'a donné que de l'aniline, reconnaissable à la réaction des carbylamines, et précipitation intégrale par l'acide chlorhydrique.

En abaissant la température à 130°, sous 15 m/m; et faisant passer le nitrobenzène très rapidement, j'espérais avoir de meilleurs résultats. Mais en distillant le produit obtenu, celui-ci passait entre 89° et 97°. Donc un mélange de nitrobenzène et d'aniline caractérisée par la

99. SABATIER SENDERENS, *C. R. Acad. des Sciences*, 1901, 133, 321.

réaction des carbylamines. Avec le nitrate d'argent ammoniacal, j'obtiens un faible anneau d'argent m'indiquant la présence de traces de phénylhydroxylamine, mais en quantité trop faible pour être dosée. Enfin, en abaissant la température aussi bas que possible jusqu'à 105° (le point d'ébullition du nitrobenzène étant de 97°, sous 15 m/m) la faible partie hydrogénée l'est à l'état d'aniline, toujours avec quelques traces d'hydroxylamine.

Hydrogénation sur chlorure de nickel.

Pour l'hydrogénation des chlorures d'acides, nous savons¹⁰⁰ que nous devons opérer sur du chlorure de nickel, à sa température de dissociation. J'ai donc essayé la réduction dans ces conditions.

Le chlorure de nickel était monté sur amiante et employé sans réduction préalable.

A 150°, sous 20 m/m, et sous 100 m/m, pas de réduction. A 300° sous 250 m/m, j'obtiens une huile jaune rouge, qui, par la réaction des carbylamines, nous indique la présence d'aniline. Par HCl, prise en masse, en un corps blanc soluble dans l'eau. Le liquide ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal.

Si nous opérons sous 20 m/m, on n'a pas trace d'hydrogénation.

Pour les essais quantitatifs, j'opérais de la manière suivante :

Le produit brut était neutralisé par une solution de carbonate de soude, pour extraire tout le chlorhydrate

100. MINGASSON, *loc. cit.*

formé. Après décantation, je reprenais la couche aqueuse à l'éther. Je mélangeais l'éther avec le produit brut décanté. Je séchais au sulfate de magnésie, chassais l'éther, et rectifiais dans le vide. Je ne pouvais pas séparer l'aniline du nitrobenzène dans cette distillation. Je pesais le produit ainsi distillé, et le traitais par de l'acide chlorhydrique et de l'eau pour transformer l'amine en chlorhydrate soluble dans l'eau. Après décantation, je repesais, pour avoir le poids de nitrobenzène non altéré.

J'ai trouvé ainsi les résultats suivants :

A 300°, sous 250 m/m, 10 gr. de nitrobenzène me donnent 6 gr. 7 du mélange nitrobenzène et aniline, qui, après traitement par HCl et dissolution du chlorhydrate dans l'eau, laissent 0 gr. 7 de nitrobenzène, soit 6 gr. d'aniline au lieu de 7 gr. 5 théoriques.

Rendement = 80 %.

A 300°, sous la pression atmosphérique, 25 % aniline seulement. Craignant une altération du catalyseur, je recommence une opération à 300°, sous 250 m/m, qui ne me donne aucune hydrogénation. Je remarque en même temps que les gaz sortant de l'appareil contiennent très peu d'acide chlorhydrique, alors que, lors du rendement de 80 %, j'en avais une quantité notable.

Il semblait que l'acide chlorhydrique était nécessaire pour cette réduction. La régénération du catalyseur s'imposait donc en essayant de faire passer de l'acide chlorhydrique.

Je préparais l'acide chlorhydrique par action d'acide du commerce sur de l'acide sulfurique concentré, le gaz traversait une colonne de chlorure de calcium et était dirigé sur le catalyseur chauffé à 300°.

Le premier essai est effectué pendant une demi-heure. J'essaie alors une hydrogénation sous 250 m/m. Pas d'amine.

Je refais passer HCl pendant une heure, pas de résultats. Je démonte alors le catalyseur et trouve une amiante noire charbonneuse. Traitée par l'eau bouillante, elle donne un liquide incolore, il n'y a donc plus de chlorure de nickel. Il existe seulement du chlore retenu mécaniquement par les fibres d'amiante et qui précipite le nitrate d'argent nitrique.

Catalyseur neuf.

Je monte alors 5 grammes de chlorure de nickel sur 20 gr. d'amiante. Je fais passer du nitrobenzène avec de l'hydrogène, au début pas de réduction. Après 5 heures de réduction, je constate un début d'hydrogénation du nitrobenzène.

Je fais alors les essais quantitatifs sur 10 gr.

Pression	Température	Quantité d'aniline	Rendement
250 m/m	300°	5 gr.	66 %
760 m/m	300°	4 gr. 5	60 %
400 m/m	300°	2 gr. 5	33 %
250 m/m	300°	2 gr.	26 %
760 m/m	300°	1 gr.	13 %

Avec le temps le catalyseur s'altère donc graduellement et son activité diminue. J'essaie de nouveau de faire passer de l'acide chlorhydrique pendant une heure.

De nouvelles expériences, faites toutes les trois à 300°,

sous 250 m/m, me donnent les résultats suivants : 40 %, puis 25 %, enfin 13 % de rendement. L'activité diminue donc rapidement.

Enfin, je refais passer de l'acide chlorhydrique gazeux pendant une heure à la vitesse de deux à trois bulles par seconde. J'emploie 200 cc. d'acide à 21° B^e, soit 80 gr. de gaz. J'envoie alors un courant d'hydrogène pendant le même temps et j'obtiens 55 % aniline.

Toutes les expériences suivantes sont résumées dans le tableau ci-dessous. Elles ont été effectuées à 300° :

Vol. d'HCl à 21° B ^e	Poids D'HCl gaz	Durée de Passage d'HCl	Durée de passage de H.	Rendement en aniline sous 250 m/m
150 cc.	60 gr.	1 heure	3 heures	55 %
50 cc.	20 gr.	2 heures	$\frac{1}{2}$ heure	66 %
50 cc.	20 gr.	1 heure	20 minutes	33 %
50 cc.	20 gr.	1 heure	1 heure	80 %

Nous sommes donc arrivés au taux initial d'hydrogénation dans la première opération et nous indiquons les quantités d'HCl et d'hydrogène à employer. Après chaque opération, il nous faudra faire une régénération. Deux essais effectués ainsi nous donnent les résultats suivants à 300° :

Pression	Produit brut obtenu	Poids d'aniline	Rendement
250 m/m	6 gr. 5	6 gr.	80 %
760 m/m	5 gr. 5	4 gr. 8	64 %

Donc la réduction s'effectue mieux à 250 m/m qu'à la pression atmosphérique. Il y a une décomposition moins grande du produit sur catalyseur et la perte est plus faible.

Etude du catalyseur.

Le catalyseur extrait du tube est encore noir, il contient du nickel réduit. Repris deux fois par l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavages ne précipitent plus par le nitrate d'argent ; il est traité ensuite par la soude bouillante pour dissoudre tout le nickel ; je filtre, j'acidule, le filtrat ne précipite pas par le nitrate d'argent, je n'ai donc pas, comme je l'espérais au début, obtenu un sous-chlorure de nickel insoluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique agit à l'état de chlorure de nickel, et le catalyseur reprend son activité simplement par chlorurations et réductions successives. Ce n'est d'ailleurs pas la première fois qu'un cas semblable est observé puisqu'on ¹⁰¹ avait remarqué que les catalyseurs prenaient une activité plus grande par oxydations et réductions successives.

II. — CHLORURE DE PARANITROBENZOYLE.

Il nous restait donc à essayer l'hydrogénation du chlorure de paranitrobenzoyle. Nous avons effectué cette opération sur le nickel, le chlorure de nickel, l'oxyde de platine et nous n'avons *jamais* obtenu de résultats : le chlorure d'acide passait inaltéré sur le catalyseur et nous le retrouvions intégralement dans le ballon condenseur, sans aucune trace d'aldéhyde ou de dérivé aminé.

Nous avons opéré entre 20 et 300 m/m, entre 200° et 300°. Mais sous 300 m/m, la substance bouillait à tem-

101. Brevet allemand n° 395,509; *Chem. Zentr.* 1924, II, 385.

pérature déjà élevée (220°-230°) et la conduite de l'opération devenait très délicate.

CONCLUSION

En résumé, si l'hydrogénation en elle-même ne nous a pas conduit au but désiré, elle nous a permis, par une étude préalable, d'étudier la réduction du nitrobenzène sous pression réduite et de trouver une régénération du catalyseur au chlorure de nickel par chlorurations et réductions successives. Après toute une série d'essais systématiques, nous avons constaté que l'on arrivait à une régénération complète du catalyseur usagé, en faisant passer 20 gr. d'acide chlorhydrique gazeux pendant une heure, et un passage d'hydrogène, à la même vitesse, pendant le même temps.

III. — Chlorure d'anysoyle.

D'après les résultats obtenus par M. Mingasson, nous espérons obtenir dans ce cas l'aldéhyde anisique (essence d'aubépine).

RÉDUCTION SUR CHLORURE DE NICKEL

Un catalyseur, préparé comme précédemment, par une série de chlorurations et de réductions nous a donné les résultats suivants :

A 300°, sous 180 m/m, 10 gr. me donnent 3 gr. d'un liquide jaune vert qui se prend en masse dans le ballon condenseur.

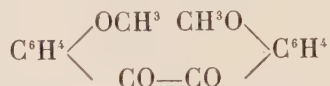
Distillation sous 35 m/m :

Quelques gouttes à 55°-60° ;

2 gr. à 140°-150° ;

0 gr. 5 à 190°-240°.

La portion II est de l'anisile (P.F. = 131°).



La portion I n'est pas assez considérable pour être caractérisée. La portion III se solidifie dans le ballon de distillation et, recristallisée dans l'alcool étendu d'eau, précipite en cristaux blancs très fins et très légers fondant à 91°-92°.

A 300°, sous 300 m/m, 10 gr. donnent 6 gr. de liquide jaune vert qui cristallisent.

A la distillation 2 gr. passent à 55°-60° sous 30 m/m ;

2 gr. passent à 200°-250°.

1 gr. 5 passe à 136°-140° ;

1° La première portion rectifiée bout à 58°-60° sous 25 m/m, elle a pour indice $n_D^{22} = 1,5168$, c'est de l'anisol obtenu par décomposition de l'anisaldéhyde formé dans la réduction.

2° J'essaie de caractériser l'anisaldéhyde dans la portion II. J'ai une coloration violette au réactif de Schiff. En traitant par le chlorhydrate d'hydroxylamine et le carbonate de soude en milieu hydroalcoolique, j'obtiens des cristaux blancs qui, essorés et séchés, fondent à 130°. C'est l'oxime de l'anisile. J'ai donc eu condensation de deux molécules, sans formation d'anisaldéhyde.

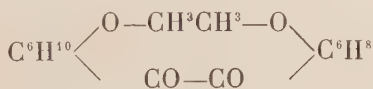
3° Quant à la troisième portion, elle se solidifie en cristaux jaunes qui, cristallisés dans l'alcool étendu et

chaud, fondent à 90°-91°. Ce sont les mêmes cristaux que ceux obtenus dans l'hydrogénation précédente.

Une analyse me donne les résultats suivants :

Substance : 0 gr. 167	
CO ² = 0 gr. 4243	H ² O = 0 gr. 1274
d'où C % = 69,2	H % = 8,5

N'ayant pas assez de matière, je n'ai pu vérifier sa constitution. J'ai seulement constaté qu'avec l'iodure d'éthylmagnésium il ne dégageait aucun gaz. Il n'y a donc pas d'OH libre dans la molécule. Le produit ne décolore pas l'eau de brôme, il donne une semi-carbazone qui fond, en se décomposant, à 175°-176°. On peut lui attribuer provisoirement la constitution suivante :



C % calc. = 68,6.

H % calc. = 8,2.

Ce serait un produit d'hydrogénation incomplète de l'anisile précédemment obtenu.

RÉDUCTION SUR OXYDE DE PLATINE

J'ai tenté alors une réduction sur oxyde de platine pour pouvoir opérer à plus basse température ce qui pourrait empêcher la décomposition de l'aldéhyde formée.

A 150°, sous 200 m/m, il n'y a aucune hydrogénation.

A 200° le tube catalyseur se bouche par formation de cristaux. Enfin, à 250°, sous 300 m/m, 10 gr. de chlorure d'anisoyle me donnent 4 gr. d'aiguilles blanches qui, cristallisées dans l'eau alcoolique, fondent à 184°-

185° en se sublimant en grandes aiguilles blanches soyeuses.

Ce corps soluble dans l'alcool se dissout très peu dans le benzène à chaud (1 % seulement) et cristallise en fine poudre blanche par refroidissement.

C'est de l'acide anisique ; je retrouve de l'anisol dans le charbon actif et un peu d'eau dans le ballon condenseur. Cette eau recolore le réactif de Schiff.

La réaction s'explique de la façon suivante : J'ai une première hydrogénation en aldéhyde, mais la plus grande partie de l'aldéhyde se décompose à 200° en donnant de l'oxyde de carbone, celui-ci s'hydrogène en méthane et eau. L'eau hydrate le chlorure d'acide non hydrogéné et le transforme en acide anisique.

CONCLUSION

Cette hydrogénation de chlorure d'acide ne nous conduit donc pas aux résultats de MM. Grignard et Minasson. Le peu de stabilité de l'aldéhyde anisique nous empêche de l'isoler, même à basse température, sur le platine. Sur le nickel où l'on est obligé d'opérer à 300°, il y a condensation de deux molécules de chlorure d'acide avec élimination de 2HCl et nous obtenons un peu d'anisile et le produit d'hydrogénation de l'anisile, qui fixe 10 atomes d'H seulement sur les deux noyaux benzéniques, laissant sans doute une double liaison insensible au brôme. Mais ceci n'est encore qu'une hypothèse, puisque nous n'avons pas de données bien précises sur la constitution de ce corps.

CHAPITRE IV

RÉDUCTION DES ÉTHERS-SELS

La réduction des éthers-sels, ou des acides, a, depuis longtemps, intéressé et mis en échec les chercheurs.

On passe par oxydation ménagée très facilement des carbures ou des alcools aux aldéhydes et aux acides. On réduit facilement les aldéhydes en alcools, et les alcools en carbures, donc, théoriquement, le passage des acides aux aldéhydes devrait être réalisé avec autant d'aisance. C'est une réaction pleine d'intérêt scientifique qui n'a pu être effectuée que dans peu de cas et seulement en présence de réactifs énergiques.

C'est ainsi que Nithack ¹⁰², en 1901, réduit l'acide benzoïque en benzaldéhyde par électrolyse, en présence d'acide sulfurique étendu et en employant un conglo-mérat d'acide benzoïque et de charbon comme cathode. Dusart ¹⁰³ obtient de même la benzaldéhyde par chauffage avec l'oxyde stanneux.

102. NITHACK, D. R. P. 123.554 ; *Chem. Zentr.*, 1901, II, 715.

103. DUSART, C. R. *Acad. des Sciences*, 1862, 55, 450.

En solution hydroalcoolique, Mettler¹⁰⁴ réduit électrolytiquement le benzoate d'éthyle, et pousse l'hydrogénation plus loin puisqu'il arrive jusqu'à l'alcool benzylique.

Dans les mêmes conditions, Tafel et Friederichs¹⁰⁵ obtiennent le benzyloxyéthyle. Reprenant cette réduction en présence d'acide borique, Mettler¹⁰⁶ s'arrête à l'aldéhyde benzoïque en partant du benzoate de soude.

Weil¹⁰⁷ obtient les mêmes résultats, mais en réduisant par l'amalgame de sodium.

En 1906, Henle¹⁰⁸ étudie une réduction des éthers-sels non saturés qui conduit à une fixation d'hydrogène sur la double liaison.

Petersen¹⁰⁹, puis Marie¹¹⁰ étudient une réduction électrolytique d'acides éthyléniques par du nickel déposé électrolytiquement sur la cathode, et arrivent au même résultat.

Fokine¹¹¹, la même année, réduit l'acide cinnamique par du palladium hydrogéné et constate, sans y attacher beaucoup d'importance, l'action promotrice du zinc dans cette réaction. Darzens¹¹² réduit sur le zinc le diméthylacrylate d'éthyle et le cinnamate de méthyle, avec, dans chaque cas, fixation d'une molécule d'hydrogène.

104. METTLER, *Berichte*, 1904, 37, 3.695, et *Berichte*, 1905, 38, 1.747.

105. TAFEL et FRIEDERICHS, *Berichte*, 1904, 37, 3.190.

106. METTLER, *Berichte*, 1908, 41, 4.148.

107. WEIL, *Berichte*, 1908, 41, 4.147.

108. HENLE, *Liebigs Ann.*, 1906, 348, 16.

109. PETERSEN, *Zeitsch. electroch.*, 1905, 549.

110. MARIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1906, 3, 202.

111. FOKINE, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1906, 38, 419 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1908, 4, 988.

112. DARZENS, *Bull. Soc. Chim.*, 1907, 1, 178.

Paal et Gerum¹¹³ effectuent sur le palladium colloïdal, à la température ordinaire, une réduction analogue sur les sels de sodium des acides fumariques, maléiques, oléiques ; Willstaetter et Mayer¹¹⁴, sur le noir de platine, hydrogènent en acide hexahydrobenzoïque l'acide benzoïque dissous dans l'éther.

En employant des moyens plus puissants, Ipatief¹¹⁵ brise les molécules : Du phtalate d'éthyle placé avec de l'oxyde de nickel et de l'hydrogène à 230° sous 100 atmosphères donne les acides phtalique, toluïque et benzoïque. Du benzoate de potasse donne de l'acide cyclohexane carbonique et du méthane.

Se placent alors les méthodes de décomposition des éthers-sels qui, donnant de l'hydrogène, réduisent l'éther restant.

Hebert¹¹⁶, distillant à 400° l'acide benzoïque sur la poudre de zinc, le réduit à l'état de benzaldéhyde.

Mailhe¹¹⁷ effectuant les mêmes expériences obtient des résultats analogues sur la poudre de zinc, de cadmium et de nickel avec l'acide acétique. Sabatier¹¹⁸ obtient, dans les mêmes conditions, surtout des cétones. Chablay¹¹⁹ réduit par le sodammonium ($\text{N}^2\text{H}^6\text{Na}$) à -80° dans l'ammoniaque liquide le cinnamate de méthyle en alcool phénylpropylique.

113. PAAL et GERUM, *Berichte*, 1908, 41, 2.273.

114. WILLSTAETTER et MAYER, *Berichte*, 1908, 41, 1.475.

115. IPATIEF et PHILIPPOFF, *Berichte*, 1908, 41, 1.001.

116. HEBERT, *Bull., Soc. Chim.*, 1909, 5, 14.

117. MAILHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1909, 5, 618.

118. SABATIER et MAILHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 7, 272, et 1913, 13, 1.016.

119. CHABLAY, *C. R. Acad. des Sciences*, 1913, 156, 1.020.

Enfin Prins¹²⁰ opérant à -5° en solution acétique transforme par le sodium les éthers aliphatiques en alcools avec 90 % de rendement, et les éthers aromatiques en alcools correspondants avec 50 % de rendement seulement.

Etudiant la décomposition¹²¹ de l'acide acétique sur l'oxyde de zinc, de fer, l'alumine, le carbonate de baryte, etc..., Ipatief obtient des cétones. En réduisant à 300° , sous 100 atmosphères, le cinnamate de sodium, il obtient¹²², sur le nickel, hydrogénation du noyau, et sur le cuivre, une simple hydrogénation de la double liaison.

Sabatier et Mailhe¹²³ transforment l'acide acétique en acétone par le carbonate de lithium. Sabatier et Murat¹²⁴ hydrogènent catalytiquement le noyau des benzoates de méthyle, éthyle, isobutyle, etc... Ils réduisent de même¹²⁵ l'éther hydrocinnamique en acide cyclohexylpropionique et constatent qu'au-dessus de 200° , il y a séparation en acide et alcool, attaque du nickel et arrêt de la catalyse. En employant le noir de rhodium, Madinaveitia¹²⁶ effectue une hydrogénation sélective, en transformant l'acide cinnamique successivement en acide phénylpropionique puis en acide cyclohexylpropionique.

Houben et Pfau¹²⁷ sur le noir de platine hydrogènent

120. PRINS, *Rec. tr. chim. P. B.*, 1923, 42, 1.050.

121. IPATIEF, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 8, 90.

122. IPATIEF, *Berichte*, 1909, 42, 2.097.

123. SABATIER et MAILHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1912, 11, 369.

124. SABATIER et MURAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1912, 11, 564.

125. SABATIER et MURAT, *C. R. Acad. des Sciences*, 1913, 156, 751.

126. MADINAVEITIA, *Soc. Espan. Fis. Quim.*, 1913, 11, 328.

127. HOUBEN et PFAU, *Berichte*, 1916, 49, 2.294.

le noyau des acides paraminobenzoïque et parahydroxybenzoïque. Sur le palladium colloïdal, Rosenmund¹²⁸ transforme le benzoate de benzyle en acide benzoïque.

Essayant de réduire le benzoate de phényle par le sodium en présence d'éther anhydre, Blicke¹²⁹ obtient une condensation et prépare ainsi des composés colorés du carbone trivalent.

Enfin, Ipatief¹³⁰, en 1926, hydrogène à l'état sec à 300° sous 80 atmosphères le noyau du benzoate et du salicylate de sodium. Il décompose et hydrogène¹³¹ sur l'oxyde de nickel et dans les mêmes conditions, l'acétate de soude et obtient du méthane, de l'hexahydrobenzène et 40 % d'acide hexahydrobenzoïque.

Il n'existe qu'une méthode d'hydrogénation catalytique conduisant aux aldéhydes : celle de Sabatier et Mailhe¹³² qui, par l'intermédiaire de l'acide formique, en présence d'oxyde de titane à 270°, réduisirent plusieurs acides gras et aromatiques.

Paal et Gerum¹³³ ont bien obtenu en faible quantité de l'aldéhyde cinnamique, en réduisant, par le noir de palladium, le cinnamate de sodium, en solution aqueuse. Mais cette méthode ne peut être généralisée. Il nous semble, en effet, très curieux qu'un catalyseur aussi puissant réduise le groupement éther-sel, sans toucher à la double liaison, si facilement hydrogénable.

128. ROSENMUND et HEISE, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, 32, 64.

129. BLICKE, *Amer. Chem. Soc.*, 1925, 47, 229.

130. IPATIEF et RASUWAJEF, *Chem. Zentr.*, 1926, I, 2.092.

131. IPATIEF et RASUWAJEF, *Chem. Zentr.*, 1926, II, 1943.

132. SABATIER et MAILHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1911, 9, 419, et 1912, 11, 369.

133. PAAL et GERUM, *Berichte*, 1908, 41, 2.273.

Partie expérimentale.

Nous avons tenté d'hydrogéner le benzoate d'éthyle sous pression réduite pour obtenir l'aldéhyde benzoïque. Le benzoate employé bouillait à 98°-100° sous 15 m/m. Il avait pour indice $n_D^{45} = 1,5097$. Sous 20 m/m à 120°, 10 gr. me donnent 10 gr. de produit qui a pour indice $n_D^{45} = 1,5089$. A la distillation, tout passe entre 98°-102° sous 15 m/m. Pas de réaction au réactif de Schiff, donc pas d'aldéhyde. Le produit initial est resté inaltéré.

A 190° sous 20 m/m, tout passe entre 98° et 102°, pas de réaction de Schiff.

A 300°, sous 20 m/m, toujours pas d'aldéhyde.

Enfin, à 500°, sous 20 m/m, pas d'aldéhyde, le produit a pour indice $n_D^{45} = 1,5082$, le benzoate d'éthyle n'a subi aucune modification. Mais je retrouve dans le tube à catalyse des aiguilles soyeuses d'acide benzoïque.

Je retombe donc, même à 20 m/m, sur les mêmes résultats que Sabatier (*loc. cit.*), qui montrent que l'on ne peut pas obtenir d'aldéhyde par réduction de l'éther-sel.

C'est alors que nous avons essayé le rhodium. Monté sur amiante à raison de 0 gr. 06 de rhodium pour 1 gr. d'amiante, la quantité de catalyseur était faible en volume. Pour éviter que l'amiante ne se tasse au fond du tube catalyseur, nous avons employé une canne de verre de diamètre deux fois plus petit que celles employées dans les hydrogénations au nickel. La longueur de la substance active ne dépassait pas 15 cm., mais, étant

donnée la puissance catalytique du rhodium, cette longueur devait être suffisante.

Nous avons fait ainsi une série d'essais qualitatifs qui n'ont pas donné de meilleurs résultats que sur le nickel.

Chauffant le catalyseur à 200°, nous avons opéré d'abord sous 100 m/m ; nous n'avons eu aucune coloration au réactif de Schiff. Puis augmentant progressivement la pression, à la même température, nous avons opéré successivement sous 200 m/m, puis 350 m/m, et enfin à la pression atmosphérique sans aucun résultat.

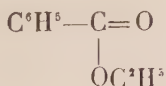
Elevant la température jusqu'à 300 °, une nouvelle série d'essais sous 100 m/m, 200 m/m et à la pression atmosphérique, nous a donné toujours un liquide incolore, possédant l'odeur douce de l'éther benzoïque et ne colorant pas le réactif de Schiff.

Il sembla donc tout à fait impossible d'obtenir par catalyse une réduction du benzoate d'éthyle, puisqu'avec un catalyseur assez doux comme le nickel, ou très puissant comme le rhodium, les résultats sont négatifs.

Devant tous les résultats négatifs obtenus, aussi bien à la pression ordinaire, que sous pression, ou sous pression réduite, nous avons recherché une explication de cette impossibilité.

Essai d'explication théorique.

On donne aujourd'hui aux éthers-sels la formule classique :



Formule analogue à une cétone d'une part par la présence du -C=O et analogue à un éther oxyde par le groupement $\text{-O C}^2\text{H}^5$. La réduction des cétones a été réalisée très fréquemment et très facilement comme nous l'avons vu dans notre premier chapitre.

La réduction des éthers-oxydes a été effectuée avec succès sous pression réduite et à la pression atmosphérique par M. Marty ¹³⁴.

La réunion des deux groupements facilement réductibles, sur le même carbone, empêche complètement cette hydrogénation. C'est donc que cette réunion a une action plus profonde qu'une simple juxtaposition.

Les deux groupements $\text{-O C}^2\text{H}^5$ et -CO sont situés dans l'espace de telle sorte que les molécules d'hydrogène ne peuvent se fixer sur le carbone, c'est un « empêchement stérique », explicable lui-même par la théorie électronique de la valence.

EMPÊCHEMENT STÉRIQUE

Depuis longtemps des savants s'étaient aperçus de certaines réactions anormales provenant de la structure de la molécule.

Menschutkin ¹³⁵ publie, dès 1878, une série de mémoires sur l'éthérification des alcools primaires, secondaires et tertiaires. Il étudie aussi les acides et constate que la vitesse d'éthérification est plus grande pour les acides primaires : l'énergie acide de CO^2H dépend du groupement auquel il est fixé. La fonction la plus diffi-

134. *Thèses*, Faculté des Sciences de Toulouse, 1928.

135. MENSCHUTKIN, *Ann. Phys. Chim.* (V), 1880, 20, 289 ; 1881, 23, 14 ; 1883, 30, 81.

cile à éthérifier conduit à l'éther le plus difficile à saponifier.

Haller ¹³⁶, dans l'étude des acides camphoriques, constate que la fonction CO^2H en α du noyau s'éthérifie beaucoup plus vite que la fonction située en β . V. Meyer et Sudborough ¹³⁷ remarquent que si, dans l'acide benzoïque, les deux hydrogènes voisins du CO^2H sont remplacés par deux atomes de brome, deux méthyles, ou deux NO^2 , l'acide n'est plus éthérifiable par l'alcool. Haller ¹³⁸ constate dans l'étude de nombreuses cétones ramifiées préparées par la méthode de l'amidure de sodium, que l'accumulation des radicaux au voisinage du CO rend plus difficile l'action des réactifs sur cette fonction. Au contraire, Sudborough et Thomas trouvent que la fixation de Br sur une double liaison est facilitée lorsque les atomes de carbone portant la double liaison sont plus substitués.

D'où l'on peut conclure que l'introduction d'un radical au voisinage d'un groupement exerce deux effets, l'un stérique, l'autre chimique, dont la résultante seule est mesurable. L'effet chimique, conditionné par la nature et la position du radical, varie essentiellement avec les réactions, facilitant l'une, enrayant l'autre.

L'effet stérique, au contraire, se fait sentir sinon avec la même intensité, du moins dans le même sens, pour toutes les réactions faites directement sur la fonction envisagée. M. Vavon ¹³⁹ qui a repris cette question et

136. HALLER, C. R. Acad. des Sciences, 1889, 109, 113.

137. MEYER et SUDBOROUGH, *Berichte*, 1894, 27, 1.582.

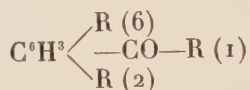
138. HALLER, C. R. Acad. des Sciences, 1913, 156, 1.201; 1910, 150, 582; 1912, 154, 557; 1913, 156, 1.285; 1914, 158, 825.

139. *Rev. Gén. des Sciences*, 1924, 35, 506.

poussé très loin l'étude, précise les cas où cette théorie s'applique :

Lorsque des molécules rigides au voisinage de la fonction, cas par exemple des corps aromatiques ou cycliques, ont des radicaux de part et d'autre de cette fonction, elles présentent un empêchement stérique prononcé et prédominant dans toute la réaction.

C'est le cas des acides benzoïques diorthosubstitués, des cétones de formule.



dans la formation des oximes et des phénylhydrazones ¹⁴⁰.

D'autre part, avec les radicaux de faible affinité chimique comme les radicaux saturés de la série grasse, l'empêchement stérique est prédominant dans bon nombre de réactions. Ces radicaux donnant un empêchement d'autant plus grand qu'ils sont plus ramifiés. C'est le cas par exemple de l'éthérification des acides et des alcools, de l'addition d'eau aux nitriles aromatiques alcoylés en ortho ¹⁴¹.

M. Vavon (*loc. cit.*) résume ainsi la théorie tout entière : *Quand au voisinage immédiat d'une fonction se trouvent des radicaux, ces radicaux, par suite de l'espace qu'ils occupent, rendent plus difficile l'accès à la fonction pour les molécules susceptibles de réagir, et diminuent par suite la vitesse des réactions de cette fonction.*

Dans le cas de l'hydrogénation catalytique, l'empêchement stérique dû aux radicaux, sera provoqué par la

140. V. MEYER, *Berichte*, 1896, 29, 836.

141. DEFREN, *Berichte*, 1895, 28, 2.651.

difficulté qu'éprouveront les molécules d'hydrogène à atteindre la liaison éthylénique. Les chocs des molécules d'hydrogène heurtant ces radicaux seront sans action sur l'hydrogénation. Les expériences ¹⁴² montrent en effet que lorsque le nombre des radicaux croît au voisinage d'une double liaison, la difficulté d'hydrogénation augmente sensiblement. Les résultats obtenus dans le cas des éthers cinnamiques et de leurs dérivés ¹⁴³ montrent que l'hydrogénation est d'autant plus difficile que les radicaux sont plus nombreux et plus ramifiés au voisinage de la double liaison ¹⁴⁴.

Il est donc fort possible que notre éther-sel ou notre acide se trouve dans des conditions telles que le groupement $-OC^2H^5$ et l'atome d'oxygène se gênent mutuellement en empêchant la fixation de l'hydrogène sur le carbone, pour ainsi dire en serré entre eux.

Mais par quoi est produit cet empêchement stérique ?

C'est alors que la théorie de la valence va venir à notre aide. Nous savons que cette question est très complexe, assez touffue, et que ce mot désigne encore plusieurs idées différentes. Les récentes conférences-discussions faites chaque mois à la Société Chimique de France ¹⁴⁵, sous la présidence du professeur G. Urbain, ont essayé de mettre au point cette question.

Nous nous reporterons pour plus de facilité à la théorie émise par Lowry ¹⁴⁶.

142. VAVON, *Bulletin Soc. Chim.*, 1924, 35, 28.

143. VAVON et HUSSON, *C. R. Acad. des Sciences*, 1923, 176, 989.

144. LEBEDEV, KOBILANSKY, YAKUBTCHIK, *Chem. Soc.*, 1925, 127, 417.

145. *Bulletin Soc. Chim.*, de mai à septembre 1929.

146. LOWRY, *Bulletin Soc. Chim.*, 1924, 35, 829.

THÉORIE ÉLECTRONIQUE DE LA VALENCE.

Lorsqu'un réactif agit sur un corps organique, il se scinde en deux parties :



La liaison moléculaire peut se briser par une dissociation en atomes



ou par une dissociation en ions



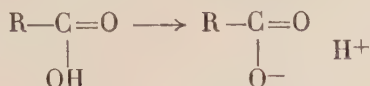
Dans le premier cas, le double octet de la molécule de chlore contenant 14 électrons M se scinde en deux septets, c'est-à-dire en deux atomes neutres, dans l'autre cas on obtient un sextet et un octet.

Ce deuxième cas est plus probable, car le doublet est plus stable que l'octet. Donc la rupture d'une liaison s'effectue par la conversion d'une covalence en une électrovalence et inversement. L'activité de tous les réactifs non encore ionisés est fonction de leur aptitude à le devenir, c'est-à-dire fonction de la possibilité de se résoudre en ions. Ce phénomène pouvant être momentanément se produire sous l'influence directe d'un catalyseur.

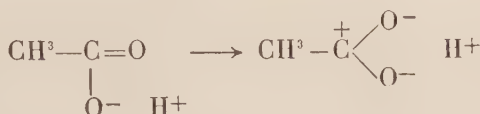
De même on attribue la réactivité d'un hydrocarbure à l'aptitude avec laquelle ce composé donnera par rupture un ion H sous la double influence du réactif et du catalyseur.

Il est impossible aux substances réagissantes de prendre elles-mêmes une initiative de transformation chimique. Leur ionisation ne serait que celle qu'exige l'utilisation des ions déjà constitués du réactif.

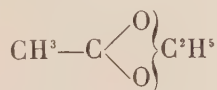
On représente l'ionisation des acides par



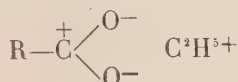
Dans cette équation l'ion contient des oxygènes de deux espèces : l'un de ces atomes est neutre et l'autre chargé négativement. Quand l'ionisation a commencé au groupe hydroxyle, elle s'étend au radical carbonyle et donne un ion multipolaire, porteur de deux charges négatives et d'une positive :



Ceci conduit pour les sels à une formule qui a le même caractère symétrique que celle de Hantzsch ¹⁴⁷ :



D'après la formule polaire



ces sels contiennent un système de pôles + et - alternés et ces pôles forment un anneau où chaque pôle s'encadre de deux autres pôles de signes contraires. Elle explique donc pourquoi l'acide acétique comme le benzène se comporte en composé saturé, de sorte que l'acide acétique diffère de l'acétone comme le benzène diffère de l'éthylène.

147. HANTZSCH, *Berichte*, 1917, 50, 1.442.

Or, l'hydrogénation d'une double liaison est singulièrement plus facile que celle d'un noyau benzénique. Nos expériences sur l'aldéhyde cinnamique nous ont montré qu'on hydrogénait d'abord la double liaison puis le -CHO, qu'on arrivait même jusqu'au carbure en laissant le noyau intact. Ceci nous montre bien que l'équilibre électrostatique en cycle fermé est déjà un sérieux empêchement à la réduction. Mais à la pression atmosphérique et sous différentes conditions on arrive très bien à transformer le benzène en cyclohexane¹⁴⁸, alors que, nous l'avons vu, on ne peut dans aucune condition transformer catalytiquement les acides en aldéhydes.

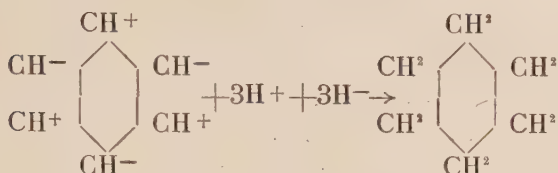
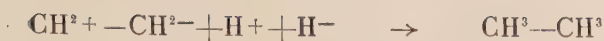
Si nous considérons la configuration théorique et l'ionisation de ces différents corps, sur catalyseur, suivant Lowry, nous verrons que ce fait s'explique très simplement par le mécanisme même de la réaction d'hydrogénation dans tous les cas considérés.

La réduction de l'éthylène, du benzène ou de l'acétone se caractérise par une *simple addition* d'hydrogène. En supposant que l'hydrogène soit ionisé par le catalyseur suivant l'équation



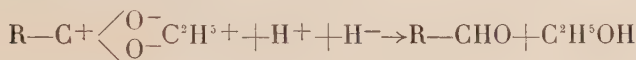
il est évident que ces atomes d'hydrogène positifs et négatifs se fixeront sans difficulté sur les atomes de carbone, ionisés eux aussi, en ions négatifs et positifs. Nous aurons ainsi les équations suivantes :

148. SABATIER, C. R. Acad. Sciences, 1901, 132, 210.



La fixation d'hydrogène sur les doubles liaisons se borne à une simple neutralisation électrostatique des ions organiques par les ions hydrogène de signe contraire. L'énergie nécessaire sera assez faible et cette hydrogénation pourra s'effectuer, même sous pression réduite.

Mais le cas des éthers-sels ou des acides sera tout autre puisqu'il faudra non plus une simple addition d'hydrogènes positifs et négatifs pour les réduire, mais une coupure de la molécule pour séparer l'alcool ou l'eau



Les deux atomes d'oxygène sont reliés fortement au carbone par une électrovalence d'une part, et par une covalence d'autre part. La réduction ne sera donc plus une simple neutralisation électrostatique, mais se divisera en plusieurs phases :

D'abord coupure de la covalence reliant le carbone à un oxygène ; fixation d'hydrogène sur cette valence libre du carbone et sur celle de l'oxygène ; fixation de cet -OH formé sur l'ion -C²H⁵ ; enfin, neutralisation des deux électrovalences du carbone et de l'oxygène restant, qui se transformeront en covalences.

Ce travail long et pénible sera rendu beaucoup plus

difficile par la position des ions alternés, de natures différentes, situés en cercle, qui bloqueront toutes les possibilités réactionnelles.

De plus, il existera encore une difficulté plus grande de par l'équilibre électrostatique existant entre les ions, qui forment, pour ainsi dire, une chaîne fermée.

Et c'est tout ce travail qu'on demande à ce pauvre catalyseur d'exécuter ! Il ne le peut et s'y refuse énergiquement. Si la force du catalyseur est assez puissante, elle est malgré tout limitée dans ses moyens d'action, il faut alors avoir recours à des moyens plus énergiques tels que ceux employés par voie humide : le sodium de Prins, ou le sodammonium de Chablay.

Mais une objection se présente rapidement à l'esprit :

Certaines hydrogénations catalytiques se font bien avec coupure de la molécule et libération d'eau, tel est le cas des alcools par exemple.

Mais la dissociation électrolytique des alcools est tout autre que celle des acides.

Elle se fera selon le schéma



et la réduction en carbure et eau se ramène à une simple neutralisation électrostatique.

Nous avons donc pu montrer que l'hydrogénation des acides en aldéhydes était très difficile à réaliser par catalyse. Ce fait se rapproche des empêchements stériques étudiés par Vavon, et la théorie électronique de la valence nous permet d'expliquer les difficultés matérielles, dues à l'enchaînement des électrons, qui nécessitent des moyens puissants d'hydrogénation.

CHAPITRE V

HYDROGÉNATION DES CÉTONES AROMATIQUES

MM. Grignard et Mingasson ¹⁴⁹ avaient, sous pression réduite, réussi à hydrogéner avec un bon rendement le benzaldéhyde en alcool benzylique, nous avons tenté une réduction analogue sur les cétones aromatiques.

Tous les essais effectués précédemment, en milieu gazeux, à la pression ordinaire, conduisent à l'hydrocarbure.

En 1904, Darzens ¹⁵⁰ réduit sur le nickel des aldéhydes et des cétones, il obtient le carbure saturé sans production d'alcool ni de carbures éthyléniques pouvant faire supposer cette production d'alcool. L'acétophénone lui donne par exemple de l'éthylbenzène avec un rendement de 95 %.

Sabatier ¹⁵¹ réduisant la benzophénone obtient le diphenylméthane. Mais, en milieu liquide, on peut s'ar-

149. MINGASSON, *Thèse*, Faculté des Sciences de Lyon, 1927.

150. DARZENS, *C. R. Acad. des Sciences*, 1904, 139, 868.

151. SABATIER et MURAT, *Ann. Chim.*, 1915 (9), 4, 253.

rêter à la phase alcool. Faillebin¹⁵² sur le platine pur réduit l'acétylacétone ou l'acétylacétate d'éthyle en hydrocarbures, mais avec du platine souillé de fer il obtient l'alcool. Vavon¹⁵³, sur le noir de platine, réduit lentement la benzophénone en diphénylcarbinol, l'acétophénone en carbinol, en milieu hydroalcoolique ; il obtient l'hydrocarbure en opérant dans l'acide acétique. Straus et Grindel¹⁵⁴ sur le palladium peuvent arriver à 95 % de carbinol. Von Braun¹⁵⁵ obtient des résultats analogues. En milieu gazeux, on peut d'ailleurs obtenir le carbinol, *en opérant sous pression*.

En 1907, Ipatief¹⁵⁶ réduit par le fer des cétones, et à 400°, sous 100 kgs, il obtient des alcools. Reprenant ces travaux, Kubota et Hayashi¹⁵⁷ ont tenté des réductions sur le cuivre et sous pression. Sous 80 kgs, ils transforment le benzile en un mélange de benzoïne et d'hydrobenzoïne, l'acétophénone en méthylphénylcarbinol, la benzophénone en diphénylcarbinol.

Essais sous pression réduite

Nous avons tenté à notre tour l'hydrogénation de la benzophénone et de l'acétophénone en milieu gazeux, mais sous pression réduite.

Sur l'acétophénone l'hydrogénation, en présence de

152. FAILLEBIN, *Ann. Chim.*, 1925 (10), 4, 156.

153. VAVON, *Ann. Chim.*, 1914, I, 183.

154. STRAUS et GRINDEL, *Liebigs Ann.*, 1924, 439, 298.

155. VON BRAUN, *Zeitsch. für angew. Chem.*, 1924, 37, 349.

156. IPATIEF, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1907, 39, 681 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1909, 6, 101.

157. KUBOTA et HAYASHI, *Bull. Soc. Chim. Japan*, I, 14, et *Chem. Zentr.*, 1926, I, 2.911.

ponce nickelée, n'a pas lieu au-dessous de 200 m/m, à partir de cette pression on obtient une peu d'éthylbenzène.

Avec la benzophénone, j'ai opéré sur le charbon actif nickelé pour essayer de travailler à pression plus faible. Effectivement, sous 18 m/m, à 210°, j'obtiens du diphénylméthane mélangé de benzophénone ; après trois passages successifs sur catalyseur j'obtiens 40 % d'hydrocarbure, sans traces d'alcool.

On ne peut donc pas sous pression réduite obtenir l'alcool intermédiaire entre la cétone et le carbure.

PRESSION ET CATALYSE D'HYDROGÉNATION

Les hydrogénations d'Ipatieff sous fortes pressions, de Sabatier à la pression atmosphérique, de Grignard sous pression réduite, nous ont montré l'influence de la pression sur les réactions d'hydrogénation.

En général l'accroissement de pression accroît la quantité d'hydrogène fixée sur les molécules.

Ainsi MM. Grignard et Escourrou¹⁵⁸ ont montré que, sous 15 m/m, l'hydrogénation des nitriles conduit aux imines par fixation d'une seule molécule d'hydrogène, alors que les travaux de Frébault¹⁵⁹, à la pression ordinaire, conduisent au mélange amine primaire et secondaire.

Ces mêmes auteurs ont également constaté la simple hydrogénation de la double liaison éthylénique des alcools éthyléniques aliphatiques sous pression réduite, tandis qu'à la pression ordinaire, il y a hydrogénation totale, de la fonction alcool¹⁶⁰.

De même, Sabatier et Senderens hydrogènent le phénol en cyclohexanol¹⁶¹, alors que MM. Grignard et Mingasson¹⁶² s'arrêtent au tétrahydrophénol.

Mais il existe des hydrogénations qui ont lieu tout à fait en sens inverse. C'est l'augmentation de pression

158. GRIGNARD et ESCOURROU, *C. R. Acad. des Sciences*, 1925, 180, 1.883.

159. FRÉBAULT, *C. R. Acad. des Sciences*, 1905, 140, 1.036.

160. GRIGNARD et ESCOURROU, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 37, 546.

161. SABATIER et SENDERENS, *C. R. Acad. des Sciences*, 1903, 137, 1.025.

162. GRIGNARD et MINGASSON, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, 41, 22.

qui favorise l'obtention du composé intermédiaire. Tel est le cas de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, et celui des cétones aromatiques.

Nous avons vu dans la première partie de notre thèse que l'hydrogénation des aldéhydes conduisait aux alcools. MM. Grignard et Mingasson ont montré que l'on pouvait hydrogéner la benzaldéhyde en alcool benzyle. Nos résultats ont été tous différents dans le cas des cétones qui, malgré leur constitution analogue à celle des aldéhydes, nous ont donné le carbure sans s'arrêter à l'alcool. Alors que les expériences de Kubota ¹⁶³ sous forte pression donnent l'alcool avec d'excellents rendements.

Il est donc évident que, suivant les cas, le mécanisme d'hydrogénation est variable même pour des composés organiques de constitutions à peu près identiques.

Pour expliquer ces résultats, il faut nous appuyer sur les théories actuelles de la catalyse, et les hypothèses développées dans le cas des réactions hétérogènes.

Un seul fait est certain, au point de vue catalytique, c'est que le catalyseur absorbe un ou tous les réactifs, de sorte que la réaction se passe au voisinage immédiat du catalyseur, ou même à l'intérieur.

Dès ce moment, l'hypothèse se donne libre cours, pour savoir quelle est la nature de cette absorption, de quelle façon elle agit sur la réaction, comment se forme et se libèrent les produits obtenus.

163. KUBOTA et HAYASHI, *Chem. Zentr.*, 1926, I, 2.911.

Historique.

Les premières observations furent faites par Kirchoff ¹⁶⁴, en 1812, qui remarqua l'influence des acides sur la transformation de l'amidon en dextrose et sucrose. Puis Berzélius ¹⁶⁵ classe quelques réactions sous le nom de catalytiques. Mais la première théorie avait été émise bien avant ces travaux par Clément et Desormes ¹⁶⁶, en 1806, qui expliquaient l'oxydation dans les chambres de plomb par un composé intermédiaire. Faraday ¹⁶⁷ suppose que les molécules sont plus concentrées au voisinage du catalyseur.

Depuis que la catalyse est devenue une opération très courante, les théories se sont développées, aussi nombreuses que variées.

Certains auteurs comme Sabatier ¹⁶⁸ et Zalkind ¹⁶⁹ supposent la formation d'un composé intermédiaire bien défini dans le genre hydrure de nickel instable, facilement dissociable en présence de corps hydrogénables, qui le décomposeraient immédiatement.

Catalyse et adsorption.

Les nombreuses études sur ce sujet sont toutes d'accord pour montrer que l'adsorption et le pouvoir catalytique varient dans le même sens. Benton ¹⁷⁰ considère deux sortes d'adsorptions ; l'adsorption primaire qui

164. KIRCHOFF, *Schweigers Journal*, 1912, 4, 108.

165. BERZÉLIUS, *Jahresberichte für Chemie*, 1836.

166. CLÉMENT et DESORMES, *Ann. Chimie*, 1806, 59, 329.

167. FARADAY, *Philos. Trans.*, 1834, 114, 55.

168. SABATIER, *La catalyse en Chimie organique*.

169. ZALKIND, *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1923, 104, 77.

170. BENTON, *Amer. Chem. Soc.*, 1923, 45, 887.

croît, d'abord, puis décroît avec l'augmentation de température, et l'adsorption secondaire qui décroît rapidement et d'une manière continue avec l'augmentation de température. Il fait des mesures d'adsorption sur différents oxydes, de manganèse, de fer, de cuivre, de silicium, à 0°. Il constate que l'adsorption secondaire est la plus commune, elle existe avec les adsorbants inactifs et n'est pas spécifique. L'adsorption primaire est déterminée par l'affinité chimique dans son sens usuel, elle est spécifique de l'adsorbant et du corps adsorbé, et dépend moins de la température et de la pression que l'autre.

Divers auteurs ¹⁷¹ ont étudié la valeur catalytique de certains oxydes. En comparant leurs résultats avec ceux de Benton ¹⁷², on constate qu'il n'existe pas de relation entre l'adsorption secondaire et l'activité catalytique, mais que l'adsorption primaire varie dans le même sens que l'activité catalytique. Benton suppose d'ailleurs l'existence d'un complexe de surface et la réaction aurait lieu de la façon suivante : Adsorption, réarrangement du complexe de surface, puis évaporation des produits réactionnels. Ainsi la réduction des oxydes métalliques par l'oxyde de carbone suivrait la réaction :



Le composé MO. CO représente une phase relativement stable, l'adsorption primaire.

171. RIDEAL et TAYLOR, *Analyst.*, 1919, 44, 89 ; RIDEAL, *Chem. Soc.*, 1919, 115, 993 ; MERILL et SCALIONE, *Amer. Chem. Soc.*, 1921, 43, 1.982.

172. BENTON, *Amer. Chem. Soc.*, 1923, 45, 900.

Taylor et Burns ¹⁷³ constatent que, suivant les nickels, la valeur de l'adsorption varie comme l'action catalytique. En effectuant des mesures sur des nickels actifs et inactifs, ils vérifient que la destruction du pouvoir catalytique est accompagnée de la destruction du pouvoir d'adsorption, mais que le maximum d'activité ne correspond pas au maximum d'adsorption.

Pease ¹⁷⁴ fait des remarques analogues en réduisant l'éthylène sur le cuivre.

Briggs ¹⁷⁵ considère qu'une surface unie ou vitreuse, donc douée d'un faible pouvoir d'adsorption, a une action catalytique faible.

Le second problème est de savoir quelle est la nature de cette adsorption.

Taylor et Kristiakowsky ¹⁷⁶, se basant sur certaines études des catalyseurs par les rayons X ¹⁷⁷ supposent que l'arrangement des atomes n'est pas régulier à la surface du catalyseur, et que celui-ci est partiellement constitué de groupements d'atomes, pour lesquels le processus de cristallisation n'est pas terminé. Les atomes de la deuxième couche de cristaux massifs sont de tous côtés entourés d'autres atomes métalliques. Les atomes de la première couche étant en contact avec les particules gazeuses. Plus la masse métallique s'éloigne, plus la saturation des forces de valence par les atomes voisins est faible, et les atomes qui gisent à l'extrémité

173. TAYLOR et BURNS, *Amer. Chem. Soc.*, 1921, 43, 1.277.

174. PEASE, *Amer. Chem. Soc.*, 1923, 45, 1.196.

175. BRIGGS, *Proc. Roy. Soc.*, 1921, 100 A, 97.

176. TAYLOR et KRISTIAKOWSKY, *Zeitsch., Phys. Chem.*, 1926, 125, 341.

177. WYCKOFF et CRITTENDEN, *Amer. Chem. Soc.*, 1925, 47, 2.866.

des groupes proéminents sont reliés directement à un atome unique. On peut supposer que dans chaque cristal les atomes qui existent aux coins sont saturés à un degré moindre que ceux situés au centre. Une surface catalytique contiendra un nombre plus grand d'atomes non saturés. La surface ne sera donc pas tout entière catalytiquement active. Dans le cas le plus simple on peut se représenter le processus comme un relâchement des liaisons moléculaires, et au cas limite on arrive à la dissociation en atomes. La surface active étant déterminée non pas par la surface entière du catalyseur, mais par le nombre d'atomes non saturés du catalyseur. On mesurera cette non saturation à l'aide de la chaleur d'adsorption.

Théorie de l'ionisation.

Mais d'autres auteurs voient l'activité catalytique liée à une ionisation totale ou partielle des réactifs. C'est ainsi que Wilson¹⁷⁸, puis Richardson¹⁷⁹ et Schmidt¹⁸⁰ supposent que la dissociation de l'hydrogène conduit d'abord à des ions.

L'hydrogène moléculaire donne un ion H positif et un ion H négatif ; les métaux catalyseurs, possédant des électrons très mobiles, et un faible rayon ionique, le champ de forces dans le voisinage est particulièrement puissant et ionisera les molécules d'hydrogène passant près de lui. L'hydrogène absorbé par les métaux est

178. WILSON, *Philos. Trans.*, 202, 243.

179. RICHARDSON, *Philos. Trans.*, 207, 1^{er} Chap., 14.

180. SCHMIDT, *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1925, 118, 193.

émis à haute température sous forme d'ions positifs ¹⁸¹. Cette émission décroît vite, mais reprend par un refroidissement dans l'hydrogène et un nouveau chauffage dans le vide. Ce qui s'explique par une adsorption sous forme d'ions positifs. Coehn ¹⁸² a d'ailleurs montré la présence de protons dans les métaux chargés d'hydrogène électrolytique.

Bennewitz et Günther ¹⁸³ ont montré eux aussi que le contact hydrogène-platine, à haute température, produit une ionisation, les ions positifs étant entraînés par le courant gazeux.

Plusieurs auteurs avaient constaté, depuis très longtemps, l'existence d'un hydrogène plus actif que H².

Dès 1853, Osann ¹⁸⁴ a publié une série d'articles sur les variétés réactivées de l'hydrogène, obtenues par électrolyse de l'acide sulfurique dilué. J.-J. Thomson ¹⁸⁵ a publié une série de photos des traces paraboliques obtenues par des décharges d'un tube à vide. Wendt et Landauer ¹⁸⁶ préparent un hydrogène activé par les rayons X, les décharges électriques dans le vide, ou l'ozoniseur. Ils lui donnent le nom d' « hyzone », ses propriétés étant beaucoup plus actives que l'hydrogène moléculaire. Bonhoeffer ¹⁸⁷ prépare lui aussi un hydrogène actif, mais qu'il suppose être à l'état atomique.

181. HUTTEMAN, *Ann. Phys.*, 1917, 357, 816.

182. COEHN, *Die Naturwissenschaften*, 1928, 183.

183. BENNEWITZ et GUNTHER, *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1924, 111, 263.

184. OSANN, *Journ. prakt. Chem.*, de 1853 à 1859.

185. THOMSON, *Proc. Roy. Soc.*, 1913, A 89, 1.

186. WENDT et LANDAUER, *Amer. Chem. Soc.*, 1920, 42, 930.

187. BONHOEFFER, *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1924, 113, 199.

Kruit et von Duin ¹⁸⁸ émettent l'hypothèse qu'il y a polarisation des deux molécules réagissantes ; c'est l'extrémité libre de la molécule captive qui réagit, il est possible même que les deux parties libres se tournent l'une vers l'autre.

Schmidt ¹⁸⁹ a montré que l'hydrogène adsorbé par de la poudre de nickel réduit à 200°, 300° 400° et 500°, est complètement dissocié ; il se trouve dans des concentrations telles que l'hydrogène atomique est instable et donnerait de l'hydrogène moléculaire, il ne peut donc exister que sous forme d'ions.

De plus, Sieverts ¹⁹⁰ a montré que, si l'hydrogène se dissocie en atomes, ou en ions, la quantité d'hydrogène absorbée doit être proportionnelle au carré de la pression de l'hydrogène moléculaire. Les expériences de Hoitsema ¹⁹¹ l'ont vérifié sur le palladium, celles de Gauger et Taylor ¹⁹² l'ont vérifié sur le nickel.

Nature de l'adsorption.

Si les auteurs sont relativement d'accord, quant à la dissociation de l'hydrogène à la surface du catalyseur, ils ne le sont plus sur son influence sur la réaction. Les expériences de Berthelot et Gaudechon ¹⁹³ montrent que les rayons ultra-violet, de longueur d'onde conve-

188. KRUIT et VON DUIN, *Rech. Tr. Chim. Pays-Bas*, 1921 (4), **2**, 249.

189. SCHMIDT, *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1928, 133, 263.

190. SIEVERTS, *Zeitsch. physik. Chem.*, 1914, 88, 451.

191. HOITSEMA et ROZEBOOM, *Zeitsch. physik. Chem.*, 1895, 17, 1.

192. GAUGER et TAYLOR, *Amer. Chem. Soc.*, 1923, 45, 925.

193. BERTHELOT et GAUDECHON, *C. R. Acad. des Sciences*, 1910 et 1911.

nable, déclenchent toutes les réactions produites par les catalyseurs.

Lewis¹⁹⁴ applique l'hypothèse des radiations aux réactions catalytiques. Il suppose qu'un facteur E_c , accroissement d'énergie critique, est nécessaire pour produire les réactions catalytiques. Cette énergie est fournie par l'absorption des molécules présentes dans le système. Si, d'autre part, un catalyseur est présent, qui soit capable d'absorber ou de condenser les gaz sous la forme atomique, l'énergie nécessaire est uniquement celle de sublimation, ou désorption, des corps résultants, à l'état atomique, diminuée de l'énergie de condensation des réactifs moléculaires. Il faut fréquemment considérer plus d'un réactif et dans quelques cas une activation partielle, ou polarisation d'un ou plusieurs réactifs, peut être effectuée sans que ceux-ci viennent en contact avec la surface du solide. En général la fonction du catalyseur est d'amener au moins un réactif sous la forme active, qui serait atteinte, en phase homogène, à une température beaucoup plus élevée.

Dès 1911, Trautz¹⁹⁵, puis plus tard Lewis¹⁹⁶ et Perrin¹⁹⁷ suggèrent que l'énergie d'excitation peut être obtenue par la radiation normale existant dans le système réactionnel. L'énergie serait définie¹⁹⁸ par l'équation :

$$E = N h \nu$$

194. LEWIS, *Chem. Soc.*, 1919, 115, 182.

195. TRAUTZ, *Zeitsch. physik. Chem.*, 1911, 76, 129 ; *Zeitsch. Anorg. Chem.*, 1918, 102, 81, et 1919, 106, 149.

196. LEWIS, *Chem. Soc.*, 1916, 109, 796.

197. PERRIN, *Ann. Phys.*, 1919, 11, 5.

198. LEWIS, *Chem. Soc.*, 1918, 113, 471.

E serait l'énergie d'activation, N le nombre d'Avogadro, h la constante de Plank et ν la fréquence des radiations d'activation. Lewis conclut qu'un catalyseur chauffé émet des radiations infrarouges qui provoqueront la réaction en augmentant son énergie critique d'activation.

Quant à la couche d'adsorption elle-même, les uns, comme Bodenstein¹⁹⁹ supposent qu'elle est assez épaisse. D'autres, comme Taylor²⁰⁰, qu'elle se compose d'une surface présentant des solutions de continuité, les places recouvertes étant des « places catalytiquement actives ».

Mais la théorie de l'adsorption la mieux étudiée et la plus complète est sans aucun doute celle de Langmuir. Cet auteur a travaillé de nombreuses années pour la mettre en évidence et lui faire rendre ce dont elle était capable.

Théorie de Langmuir.

Langmuir étudie l'émission d'hydrogène par un fil de tungstène chauffé et conclut²⁰¹ que l'émission électronique dépend de la composition de la couche superficielle. Les couches profondes sont apparemment sans effet. Il émet l'hypothèse que l'absorbant est formé d'une série de petites cases superficielles ; dans chacune d'elle viendra se loger un atome, ou une molécule de corps absorbé. Les forces maintenant les cristaux d'un corps solide, ensemble, sont des forces chimiques qui

199. BODENSTEIN et FINK, *Zeitsch. phys. Chem.*, 1907, 60, 1.

200. TAYLOR, *J. Phys. Chem.*, 1926, 30, 145, et *Proc. Roy. Soc.*, 1926, 113 A, 177.

201. LANGMUIR, *Amer. Chem. Soc.*, 1916, 38, 1.145.

agissent probablement entre des atomes adjacents. A la surface ces forces ne sont pas saturées et retiendront fortement les atomes de gaz passant au voisinage. C'est aussi la théorie de Haber ²⁰².

Chaque atome métallique sera capable de retenir un nombre défini d'atomes de gaz, et c'est cette couche qu'on dit adsorbée.

La surface du métal renferme donc par cm. carré un certain nombre d'atomes, qui est probablement égal au nombre d'atomes métalliques de la surface.

En appliquant cette théorie à l'action de l'hydrogène sur un fil de tungstène, on peut calculer le taux de condensation de l'hydrogène à la surface du métal, en fonction de la pression ²⁰³.

Selon la théorie cinétique, la pression d'un gaz sur les parois d'un récipient est due à la rapidité des mouvements au voisinage des surfaces. La vitesse des molécules est donnée par

$$\Omega = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

M étant la masse moléculaire du gaz et R la constante des gaz.

La pression, produite par l'accumulation des molécules, est proportionnelle à Ω , donc à la masse totale des molécules m frappant la surface par seconde et par unité de surface.

$$p = \frac{1}{2} \pi m \Omega$$
$$\text{d'où} \quad m = p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$$

202. HABER, *Soc. Chem. Ind.*, 1914, 33, 50 ; *Zeitsch. Electrochem.*, 1914, 20, 521.

203. LANGMUIR, *Amer. Chem. Soc.*, 1915, 37, 1.144.

Si μ est le nombre de molécules grammes par seconde, on a

$$\mu = \frac{m}{M} = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (1)$$

En appliquant cette équation on peut calculer le taux avec lequel l'hydrogène atomique vient en contact avec chaque cm^2 de surface. Le taux de condensation est moindre que le taux avec lequel chaque atome frappe la surface, car la fraction α , seulement est condensée, alors que $(1-\alpha)$ est repoussée, et quand la surface est recouverte, beaucoup d'atomes d'hydrogène passent sans s'adsorber. Un grand nombre de molécules gazeuses pourraient être adsorbées par la formation d'une nouvelle couche gazeuse. Les forces agissant entre les deux couches sont beaucoup plus faibles que celles agissant entre la couche cristalline et la première couche gazeuse. Le taux d'évaporation de la seconde couche sera donc généralement beaucoup plus rapide que celui de la première, et le nombre de molécules de la seconde sera négligeable. Quand une molécule de gaz frappe une portion de surface déjà recouverte, l'évaporation est si rapide qu'elle est l'équivalent d'une réflexion. Le taux de condensation du gaz sur la surface cristalline sera donc $\alpha\theta\mu$, ou θ représente la fraction de surface découverte. Le taux d'évaporation sera $\nu_1\theta_1$, ou ν_1 serait le taux d'évaporation du gaz si la surface était entièrement recouverte et θ_1 , la fraction recouverte actuellement par les molécules adsorbées. Quand le gaz est en équilibre avec la surface solide, ces deux valeurs sont égales

$$\alpha\theta_1 = \theta_1 v_1 \text{ or } \theta + \theta_1 = 1$$

$$\theta_1 = \frac{\alpha v_1}{v_1 + \alpha v_1} \quad (2)$$

Ceci semblerait nous indiquer que pour de faibles pressions gazeuses la quantité de gaz absorbée est proportionnelle à la pression. Mais quand la pression augmente, θ_1 augmente beaucoup plus lentement et finalement la surface arrive à saturation. Ceci concorde avec les faits déjà connus ²⁰⁴.

De plus, à basse température, où v_1 est faible, l'adsorption serait grande et presque indépendante de la pression, tandis qu'à haute température où v_1 est grand, l'adsorption serait faible et proportionnelle à la pression.

Langmuir ²⁰⁵, par des expériences sur l'adsorption de l'hydrogène par un fil de tungstène, à différentes pressions, et différentes températures, vérifie que, à saturation, la couche d'hydrogène n'est pas plus épaisse qu'un atome ; la vapeur d'eau semble pourtant faire exception

Katz ²⁰⁶, en étudiant l'adsorption de la vapeur d'eau par des quartz pulvérisés, a trouvé une couche de l'épaisseur de 43 molécules. Sur un filament de tungstène à 500°, Langmuir a montré que cette couche pouvait atteindre 55 molécules. Le gaz carbonique se comporte de la même façon.

On peut donc conclure que l'activité du catalyseur dépend de la nature de l'arrangement et de l'espace-

204. MOND, RAMSAY et SCHIELD, *Philos. Trans.*, 1895, 186, 657 ; GAUGER et TAYLOR, *Amer. Chem. Soc.*, 1923, 45, 925 ; POLLARD, *Journ. physic. Chem.*, 1923, 27, 365.

205. LANGMUIR, *Amer. Chem. Soc.*, 1916, 38, 2.265.

206. KATZ, *Proc. Amst. Acad.*, 1912, 15, 445.

ment des atomes à la surface. La vitesse de réaction est limitée par le nombre des molécules frappant la surface de catalyse, c'est-à-dire par le pourcentage de condensation et d'évaporation des molécules. Si nous supposons que la réaction se passe sur la surface elle-même, la vitesse de réaction sera proportionnelle aux portions de surface recouvertes par les réactifs. La réaction sera donc gouvernée par une loi d'action de surface analogue à la loi d'action de masse.

La vitesse d'adsorption et désorption des molécules gazeuses sera toujours grande par rapport à la vitesse de réaction de sorte que la composition du film adsorbé est peu modifiée par le processus.

Chaque réactif peut occuper plus d'un espace élémentaire sur le catalyseur, l'hydrogène, par exemple, que nous avons supposé dissocié, s'adsorbera à l'état d'ions. Donc une molécule de réactif occupera deux espaces élémentaires et le taux d'évaporation de l'hydrogène sera égal à $v_1 \theta_1^2$.

Le taux de condensation sera $\alpha_1 \mu_1$ et puisqu'il y a équilibre nous avons

$$\alpha_1 \mu_1 = v_1 \theta_1^2$$

Dans le cas de l'autre réactif, qui pourra être aussi dissocié en deux ions²⁰⁷, nous aurons de même

$$\alpha_2 \mu_2 = v_2 \theta_2^2$$

et la vitesse de réaction sera

$$\omega = v_3 \theta_1 \theta_2$$

$$\text{soit} \quad \omega = k \sqrt{\mu_1 \mu_2} \quad (3)$$

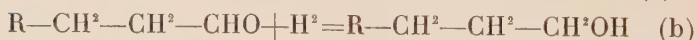
²⁰⁷. Voir précédemment *Chapitre IV* de notre thèse, Théorie de Lowry.

Freundlich ²⁰⁸ a effectivement vérifié que le taux d'oxydation de la phénylthiourée par l'oxygène en présence de charbon de sang est proportionnel à la racine carrée de la concentration d'oxygène.

Application à la catalyse sous pression réduite.

Premier cas. — Prenons un exemple concret, un cas où l'opération dans le vide a permis d'isoler le composé intermédiaire.

Soit l'hydrogénation d'un aldéhyde éthylénique en aldéhyde saturé, puis alcool :



Soit μ_1 le nombre de molécules grammes d'aldéhyde non saturé frappant le catalyseur et μ_2 le nombre de molécules grammes d'aldéhyde saturé.

La vitesse de la réaction (a) sera donnée par l'équation

$$\omega_1 = k \sqrt{\mu_2 \mu_H}$$

La vitesse de la réaction (b) sera donnée par

$$\omega_2 = k' \sqrt{\mu_1 \mu_H}$$

comme μ_1 et μ_2 sont proportionnelles aux pressions partielles des aldéhydes et de l'hydrogène.

$$\omega_1 = k \sqrt{P_2 P_H}$$

$$\omega_2 = k' \sqrt{P_1 P_H}$$

208. FREUNDLICH et BJERKE, *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1916; 91, 1.

1° $\omega_1 > \omega_2$ — c'est le cas étudié.

Pour que la seconde réaction se produise, il faudra qu'une certaine quantité d'aldéhyde saturé puisse s'adsorber. La valeur de l'adsorption, trouvée plus haut dans l'équation (1), nous donne

$$\theta_1 = \frac{\alpha_1 u_1}{v_1 + \alpha_1 u_1}$$

L'adsorption de cet aldéhyde variera, comme nous l'avons vu, dans le même sens que la pression, puisque nous obtenons de l'alcool à faible pression, c'est donc que son adsorption par le catalyseur est très faible, ou nulle, donc insuffisante pour que la réaction (b) puisse avoir lieu.

Si nous augmentons la pression, la quantité d'aldéhyde désorbée sera plus faible, donc l'aldéhyde pourra être soumise à l'hydrogénation et nous obtiendrons l'alcool.

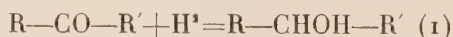
Les opérations sous pression réduite permettront d'obtenir le produit intermédiaire, non pas parce que la quantité d'hydrogène sera moindre, mais en agissant sur l'adsorption du produit intermédiaire.

2° $\omega_1 < \omega_2$. — Dans ce cas la deuxième réaction se produira avant que le produit 2 soit libéré du catalyseur, en d'autres termes, même à basse pression, l'adsorption du produit 2 sera suffisante pour que celui-ci puisse s'hydrogéner à son tour.

C'est le cas, par exemple, du nitrobenzène qui s'hydrogène complètement en aniline sans que nous puissions isoler le stade intermédiaire phénylhydroxylamine.

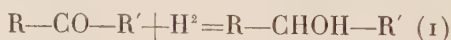
Deuxième cas. — Nous avons vu au début de ce chapitre que l'action de la pression se produisait parfois dans un sens tout à fait opposé. Prenons, par exemple, le cas d'une cétone.

Si nous supposons que la réaction se fait en deux phases successives, nous retombons dans le cas précédent.



Et nous devrions comme précédemment obtenir à basse pression l'alcool, ce qui est contraire à l'expérience.

Nous pouvons supposer que les deux réactions s'effectuent suivant deux processus tout à fait distincts.



sans passer par l'alcool intermédiaire. Ce ne sera plus la quantité d'alcool adsorbé qui déterminera la seconde réaction, mais les vitesses relatives des deux réactions. En appliquant le calcul de Langmuir nous constatons que

$$\omega_1 = k \sqrt{\mu_1 \mu_H}$$

$$\omega_2 = k' \sqrt{\mu_1} \sqrt[4]{\mu_H}$$

Or k est proportionnel à ν_1 , taux de désorption de l'aldéhyde si la surface du catalyseur était entièrement recouverte.

k' est proportionnel à ν_2 , taux de désorption du carbure dans les mêmes conditions. Les observations de

Benton ²⁰⁹ ont montré que l'adsorption varie dans le même sens que le point d'ébullition des corps adsorbés, donc la désorption du carbure sera plus grande que la désorption de l'alcool, quelle que soit la pression. Il est donc possible qu'à faible pression ω_2 soit plus grand que ω_1 , la première réaction tendra à se produire et nous obtiendrons du carbure, sans alcool. Quand la pression augmente ω_1 va croître beaucoup plus vite que ω_2 et il arrivera un moment où ω_1 deviendra plus grand que ω_2 , la réaction (1) tendra à se produire et nous obtiendrons le produit intermédiaire en augmentant la pression.

En résumé, quand il peut exister un ou deux stades intermédiaires dans le processus réactionnel, celui-ci peut se produire de deux façons distinctes :

Soit par hydrogénation progressive passant par la phase intermédiaire, la diminution de pression agit sur l'adsorption de cette phase et permet de l'obtenir. C'est le cas de l'hydrogénation des nitriles, des aldéhydes saturés ou éthyléniques.

Ou bien la réaction aura lieu de deux manières différentes donnant soit le produit intermédiaire, soit le produit final ; c'est par l'augmentation de pression que nous préparons le produit intermédiaire. C'est le cas de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, et des cétones aromatiques.

209. BENTON, *Amer. Chem. Soc.*, 1923, 45, 887.

CONCLUSIONS

Nous pouvons donc résumer ainsi notre travail :

I. — Nous avons modifié l'appareil d'hydrogénation employé jusqu'alors en le généralisant. L'appareil que nous avons utilisé permet d'effectuer indifféremment la réduction des liquides et des solides. Un nouveau catalyseur, le nickel monté sur charbon actif, s'est révélé plus puissant que le nickel seul, monté sur ponce.

II. — Nous avons réalisé l'hydrogénation sélective de l'aldéhyde cinnamique en aldéhyde saturé, en milieu gazeux, sur le nickel. En opérant sur charbon nickelé, réduit à basse température, nous avons poussé la réaction plus loin et atteint l'alcool saturé. Le charbon actif, seul, ne peut être employé dans ce but car il provoque une hydrogénation et une condensation conduisant au terphényl. Nous avons expliqué ces différents stades d'hydrogénation par une action promotrice du charbon, analogue à celle observée avec les métaux. Enfin, nous avons montré qu'on ne peut s'arrêter à la phase intermédiaire, en opérant en milieu liquide sur nickel et sur platine, sous pression réduite.

III. — Les dérivés chlorés aromatiques ne s'hydrogènent pas dans le vide, alors que les dérivés chlorés aliphatiques s'hydrogènent partiellement. Cette étude

nous a amené à étudier un procédé de dosage délicat, d'un mélange, acide chlorhydrique, acétone et chloracétone, en milieu aqueux très dilué

Poursuivant l'étude de la réduction des chlorures d'acides, nous avons constaté que certains chlorures d'acides aromatiques substitués en para, chlorure d'anisoyle et de *p.* nitrobenzoyle ne se réduisent pas normalement. Les uns, comme le chlorure de paranitrobenzoyle ne sont pas touchés par l'hydrogène, les autres comme le chlorure d'anisoyle donnent des produits de condensation.

Nous avons, au cours de ces expériences, mis au point une méthode de régénération du catalyseur au chlorure de nickel, par chlorurations et réductions successives.

IV. — Nos échecs et ceux de nos prédécesseurs, dans l'hydrogénation des acides et des éthers-sels, nous ont fait rechercher la cause de cette impossibilité. La vieille théorie de l'empêchement stérique est venue à notre aide en l'appliquant à la formule de constitution des éthers. De plus nous l'avons reliée à la théorie électronique de la valence. Nous confirmons cette dernière, dans le cas des acides, en montrant qu'elle empêche leur réduction en aldéhydes.

V. — Enfin l'hydrogénation des dérivés nitrés, des cétones aromatiques, anormale en face de celle des aldéhydes, nous suggère une explication :

Passant en revue quelques-unes des théories relatives à l'hydrogénation catalytique, nous constatons que celle de Langmuir nous montre la possibilité de deux sortes de réactions d'hydrogénation.

Aux unes, passant par un composé intermédiaire, on peut appliquer la méthode d'hydrogénation dans le vide, pour obtenir et isoler cette phase. Quant aux autres, formées de deux réactions bien distinctes, c'est l'augmentation de pression qui produira la phase intermédiaire.

Nous avons ainsi contribué à montrer que la Méthode d'Hydrogénation sous Pression Réduite, si fertile en résultats, est susceptible de nombreuses applications, mais qu'elle se heurte parfois au mécanisme réactionnel qui s'oppose à sa réalisation.

SECONDE THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

TENSION SUPERFICIELLE DES LIQUIDES, MESURES, APPLICATIONS

Lu et accepté :
Les Membres du Jury :
V. GRIGNARD, R. LOCQUIN,
L. MEUNIER.

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Lyon,
Membre de l'Institut :
V. GRIGNARD.

Vu et permis d'imprimer :
Lyon, le 17 septembre 1929,
Le Recteur, Président du Conseil de l'Université.
Pour le Recteur, le Doyen délégué,
V. GRIGNARD.

